

## 明 細 書

### 白色系有機エレクトロルミネッセンス素子

#### 技術分野

- [0001] 本発明は、白色系有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子に関し、特に、色度変化が少なく、発光効率及び耐熱性が高く、極めて長寿命な白色系有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものである。

#### 背景技術

- [0002] 近年、ディスプレイ用の有機EL素子の開発が、盛んに行われている。特に、白色系有機EL素子の開発は、モノカラー表示装置としての用途、バックライト等の照明用途及びカラーフィルターを使用したフルカラー表示装置等に使用できるため積極的に行われている。

有機ELにより白色発光を得る方法は数多く開示されている。これらの方法は、1種類の発光材料だけで白色を得るものは少なく、通常は2種類又は3種類の発光材料を一つの有機ELの中で、同時に発光させている。3種類の発光材料を使用する場合は、光の三原色に対応する赤、青、緑の発光の組み合わせで白色にするが、色度制御が困難であり繰り返し再現性が悪いという問題があった。2種類の発光材料を使用する場合は、青系とその補色となる黄色ー赤色系の発光材料を選択するが、黄色ー赤色系の発光が強くなることが多く、色度変化を引き起こし易い。例えば、特許文献1の参考例1及び2に示されているように、従来の白色有機ELは青色が低下し易く、色度変化の問題点を有していた。また、青色系ドーパントと黄色ー赤色系ドーパントを同時にドーブし、ドーブ比を調整することでも、白色発光が得られるが、赤が強くなりやすいことに加え、青から赤へエネルギー移動し易いため、赤味を帯びた白色になりがちである。従って、白色を得るには、黄色ー赤色系ドーパントを非常に希薄にドーブする必要がある、やはり再現性が難しいという問題があった。さらに、発光層を2分割するタイプにおいて、陽極側発光層を黄色ー赤色系発光層、陰極側を青色系発光層とした積層型がある。この場合、効率の面で優れているが、白色を得るためには黄色ー赤色系発光を押さえるため、黄色ー赤色系発光層を青色系発光層に比べ

て、膜厚を薄くしたり、ドーピング濃度を薄くする必要があり、素子作製が難しくなっていた。具体的には黄色ー赤色系発光層の膜厚を、1ー2nm程度にしなければ、白色発光とならないことが多かった。この膜厚は、通常の低分子系有機ELの分子サイズと同等レベルの薄さであることから制御が極めて難しいと言える。

これらの課題を解決するものとして、特許文献2には、発光層を2分割するタイプにおいて、発光層の発光領域が偏りやすい陽極側の発光層を青色系発光層とすることで、発光色が赤色に偏りがちな傾向を打ち消した白色系有機EL素子が開示されている。

しかしながら、この白色系有機EL素子を、フルカラーディスプレイ用途或いは車載向けなどの様々な表示機器への適用を考えた場合、連続駆動時の輝度安定性、すなわち寿命が必ずしも十分とはいえなかった。

特許文献1:特開2001-52870号公報

特許文献2:特開2003-272857号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

- [0003] 本発明は、前記の課題を解決するためになされたもので、色度変化が少なく、発光効率及び耐熱性が高く、極めて長寿命な白色系有機EL素子を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

- [0004] 本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、白色系有機EL素子を製造する際に、発光層を青色系発光層と黄色ー赤色系発光層との積層からなるようにし、さらに発光層に非対称含縮合環系化合物を含有させることにより、著しく寿命を延ばすことができることを見出し本発明を完成したものである。

すなわち、本発明は、陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機EL素子において、発光層が青色系発光層と黄色ー赤色系発光層との積層からなり、該発光層が非対称含縮合環系化合物を含む白色系有機EL素子を提供するものである。

## 発明の効果

- [0005] 本発明の白色系有機EL素子は、色度変化が少なく、発光効率及び耐熱性が高く、極めて長寿命であり、実用性が高い。

## 発明を実施するための最良の形態

- [0006] 本発明の白色系有機EL素子は、陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機EL素子において、発光層が青色系発光層と黄色～赤色系発光層との積層からなり、該発光層が非対称含縮合環系化合物を含む。

- [0007] 本発明の白色系有機EL素子の層構成としては、例えば、以下のような構成を有しているものが挙げられる。

- (1) 陽極／青色系発光層／黄～赤色系発光層／陰極
- (2) 陽極／正孔輸送層／青色系発光層／黄～赤色系発光層／陰極
- (3) 陽極／青色系発光層／黄～赤色系発光層／電子輸送層／陰極
- (4) 陽極／正孔輸送層／青色系発光層／黄～赤色系発光層／電子輸送層／陰極
- (5) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／青色系発光層／黄～赤色系発光層／電子輸送層／陰極
- (6) 陽極／正孔輸送層／青色系発光層／黄～赤色系発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極
- (7) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／青色系発光層／黄～赤色系発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極
- (8) 陽極／黄～赤色系発光層／青色系発光層／陰極
- (9) 陽極／正孔輸送層／黄～赤色系発光層／青色系発光層／陰極
- (10) 陽極／黄～赤色系発光層／青色系発光層／電子輸送層／陰極
- (11) 陽極／正孔輸送層／黄～赤色系発光層／青色系発光層／電子輸送層／陰極
- (12) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／黄～赤色系発光層／青色系発光層／電子輸送層／陰極
- (13) 陽極／正孔輸送層／黄～赤色系発光層／青色系発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極

(14)陽極／正孔注入層／正孔輸送層／黄－赤色系発光層／青色系発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極

[0008] 本発明の白色系有機EL素子は、このように発光層が青色系発光層と黄色－赤色系発光層とに2分割された構造であれば良く、例えば、青色系発光層や黄色－赤色系発光層が、それぞれ2層以上からなる多層構造であってもよいが、前記発光層が、青色系発光層と黄色－赤色系発光層との2層からなるものが好ましい。

また、本発明の白色系有機EL素子は、青色系発光層が陽極側、黄色－赤色系発光層が陰極側に積層している(1)－(7)の層構成のものが好ましい。

青色系発光層及び黄－赤色系発光層の膜厚は、それぞれ5nm以上であると好ましく、青色系発光層は、さらに好ましくは5－30nm、特に好ましくは7－30nm、最も好ましくは10－30nmである。青色系発光層の膜厚が5nm以上であれば発光層形成や色度の調整が困難となることなく、30nm以下であれば駆動電圧が上昇することがない。また、黄色－赤色系発光層の膜厚は、さらに好ましくは10－50nm、特に好ましくは20－50nm、最も好ましくは30－50nmである。黄色－赤色系発光層の膜厚が5nm以上であれば発光効率が低下することがなく、50nm以下であれば駆動電圧が上昇する恐れがない。

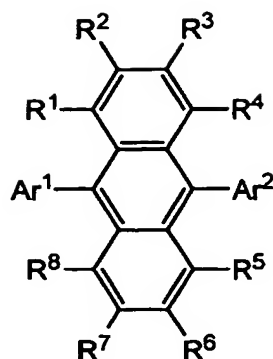
[0009] また、本発明の白色系有機EL素子は、前記青色系発光層が青色系ホスト材料及び青色系ドーパントからなり、青色系ホスト材料及び青色系ドーパントは特に限定されないが、青色系ホスト材料が非対称含縮合環系化合物からなると好ましい。

前記非対称含縮合環系化合物としては、代表的なものとして、非対称アントラセン系化合物及び非対称ピレン系化合物等が挙げられる。

以下、本発明で用いられる非対称アントラセン系化合物について説明する。

前記非対称アントラセン系化合物としては、下記一般式(I)で表される化合物であると好ましい。

[0010] [化1]



(I)

[0011] [一般式(I)中、 $Ar^1$  及び  $Ar^2$  は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6〜50のアリール基である。ただし、 $Ar^1$  と  $Ar^2$  は構造が同一ではない。

$R^1 \sim R^8$  は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6〜50のアリール基、置換もしくは無置換の核原子数5〜50の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1〜50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1〜50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数6〜50のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数5〜50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数5〜50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1〜50のアルコキシカルボニル基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基である。]

[0012] 一般式(I)における  $Ar^1$  及び  $Ar^2$  のアリール基の例としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、p-ターフェニル-4-イル基、p-ターフェニル-3-イル基、p-ターフェニル-2-イル基、m-ターフェニル-4-イル基、m-ターフェニル-3-イル基、m-ターフェニル-2-イル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-t-ブチルフェニル

基、p-(2-フェニルプロピル)フェニル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-アントリル基、4'-メチルビフェニルイル基、4"-t-ブチル-p-ターフェニル-4-イル基等が挙げられる。

[0013] 一般式(I)における $R^1$ 〜 $R^8$ のアリール基の例としては、前記 $Ar^1$ 及び $Ar^2$ と同様のものが挙げられる。

一般式(I)における $R^1$ 〜 $R^8$ の芳香族複素環基の例としては、1-ピロリル基、2-ピロリル基、3-ピロリル基、ピラジニル基、2-ピリジニル基、3-ピリジニル基、4-ピリジニル基、1-インドリル基、2-インドリル基、3-インドリル基、4-インドリル基、5-インドリル基、6-インドリル基、7-インドリル基、1-イソインドリル基、2-イソインドリル基、3-イソインドリル基、4-イソインドリル基、5-イソインドリル基、6-イソインドリル基、7-イソインドリル基、2-フリル基、3-フリル基、2-ベンゾフラニル基、3-ベンゾフラニル基、4-ベンゾフラニル基、5-ベンゾフラニル基、6-ベンゾフラニル基、7-ベンゾフラニル基、1-イソベンゾフラニル基、3-イソベンゾフラニル基、4-イソベンゾフラニル基、5-イソベンゾフラニル基、6-イソベンゾフラニル基、7-イソベンゾフラニル基、キノリル基、3-キノリル基、4-キノリル基、5-キノリル基、6-キノリル基、7-キノリル基、8-キノリル基、1-イソキノリル基、3-イソキノリル基、4-イソキノリル基、5-イソキノリル基、6-イソキノリル基、7-イソキノリル基、8-イソキノリル基、2-キノキサリニル基、5-キノキサリニル基、6-キノキサリニル基、1-カルバゾリル基、2-カルバゾリル基、3-カルバゾリル基、4-カルバゾリル基、9-カルバゾリル基、1-フェナンスリジニル基、2-フェナンスリジニル基、3-フェナンスリジニル基、4-フェナンスリジニル基、6-フェナンスリジニル基、7-フェナンスリジニル基、8-フェナンスリジニル基、9-フェナンスリジニル基、10-フェナンスリジニル基、1-アクリジニル基、2-アクリジニル基、3-アクリジニル基、4-アクリジニル基、9-アクリジニル基、1, 7-フェナンスロリン-2-イル基、1, 7-フェナンスロリン-3-イル基、1, 7-フェナンスロリン-4-イル基、1, 7-フェナンスロリン-5-イル基、1, 7-フェナンスロリン-6-イル基、1, 7-フェナンスロリン-8-イル基、1, 7-フェナンスロリン-9-イル基、1, 7-フェナンスロリン-10-イル基、1, 8-フェナンスロリン-2-イル基、1, 8-フェナンスロリン-3-イル基、1, 8-フェナンスロリン-4-イル基、1, 8-フェナンスロリン-5-イル基、1, 8-フェナンスロリン-6-

イル基、1, 8-フェナンスロリン-7-イル基、1, 8-フェナンスロリン-9-イル基、1, 8-フェナンスロリン-10-イル基、1, 9-フェナンスロリン-2-イル基、1, 9-フェナンスロリン-3-イル基、1, 9-フェナンスロリン-4-イル基、1, 9-フェナンスロリン-5-イル基、1, 9-フェナンスロリン-6-イル基、1, 9-フェナンスロリン-7-イル基、1, 9-フェナンスロリン-8-イル基、1, 9-フェナンスロリン-10-イル基、1, 10-フェナンスロリン-2-イル基、1, 10-フェナンスロリン-3-イル基、1, 10-フェナンスロリン-4-イル基、1, 10-フェナンスロリン-5-イル基、2, 9-フェナンスロリン-1-イル基、2, 9-フェナンスロリン-3-イル基、2, 9-フェナンスロリン-4-イル基、2, 9-フェナンスロリン-5-イル基、2, 9-フェナンスロリン-6-イル基、2, 9-フェナンスロリン-7-イル基、2, 9-フェナンスロリン-8-イル基、2, 9-フェナンスロリン-10-イル基、2, 8-フェナンスロリン-1-イル基、2, 8-フェナンスロリン-3-イル基、2, 8-フェナンスロリン-4-イル基、2, 8-フェナンスロリン-5-イル基、2, 8-フェナンスロリン-6-イル基、2, 8-フェナンスロリン-7-イル基、2, 8-フェナンスロリン-9-イル基、2, 8-フェナンスロリン-10-イル基、2, 7-フェナンスロリン-1-イル基、2, 7-フェナンスロリン-3-イル基、2, 7-フェナンスロリン-4-イル基、2, 7-フェナンスロリン-5-イル基、2, 7-フェナンスロリン-6-イル基、2, 7-フェナンスロリン-8-イル基、2, 7-フェナンスロリン-9-イル基、2, 7-フェナンスロリン-10-イル基、1-フェナジニル基、2-フェナジニル基、1-フェノチアジニル基、2-フェノチアジニル基、3-フェノチアジニル基、4-フェノチアジニル基、10-フェノチアジニル基、1-フェノキサジニル基、2-フェノキサジニル基、3-フェノキサジニル基、4-フェノキサジニル基、10-フェノキサジニル基、2-オキサゾリル基、4-オキサゾリル基、5-オキサゾリル基、2-オキサジアゾリル基、5-オキサジアゾリル基、3-フラザニル基、2-チエニル基、3-チエニル基、2-メチルピロール-1-イル基、2-メチルピロール-3-イル基、2-メチルピロール-4-イル基、2-メチルピロール-5-イル基、3-メチルピロール-1-イル基、3-メチルピロール-2-イル基、3-メチルピロール-4-イル基、3-メチルピロール-5-イル基、2-メチルピロール-4-イル基、3-(2-フェニルプロピル)ピロール-1-イル基、2-メチル-1-インドリル基、4-メチル-1-インドリル基、2-メチル-3-インドリル基、4-メチル-3-インドリル基、2-メチル-1-インドリル基、4-メチル-1-インドリル基、2

-t-ブチル3-インドリル基、4-t-ブチル3-インドリル基等が挙げられる。

[0014] 一般式(I)におけるR<sup>1</sup>〜R<sup>8</sup>のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシイソブチル基、1, 2-ジヒドロキシエチル基、1, 3-ジヒドロキシイソプロピル基、2, 3-ジヒドロキシーt-ブチル基、1, 2, 3-トリヒドロキシプロピル基、クロロメチル基、1-クロロエチル基、2-クロロエチル基、2-クロロイソブチル基、1, 2-ジクロロエチル基、1, 3-ジクロロイソプロピル基、2, 3-ジクロロ-t-ブチル基、1, 2, 3-トリクロロプロピル基、ブromoメチル基、1-ブromoエチル基、2-ブromoエチル基、2-ブromoイソブチル基、1, 2-ジブromoエチル基、1, 3-ジブromoイソプロピル基、2, 3-ジブromo-t-ブチル基、1, 2, 3-トリブromoプロピル基、ヨードメチル基、1-ヨードエチル基、2-ヨードエチル基、2-ヨードイソブチル基、1, 2-ジヨードエチル基、1, 3-ジヨードイソプロピル基、2, 3-ジヨード-t-ブチル基、1, 2, 3-トリヨードプロピル基、アミノメチル基、1-アミノエチル基、2-アミノエチル基、2-アミノイソブチル基、1, 2-ジアミノエチル基、1, 3-ジアミノイソプロピル基、2, 3-ジアミノ-t-ブチル基、1, 2, 3-トリアミノプロピル基、シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、2-シアノイソブチル基、1, 2-ジシアノエチル基、1, 3-ジシアノイソプロピル基、2, 3-ジシアノ-t-ブチル基、1, 2, 3-トリアシアノプロピル基、ニトロメチル基、1-ニトロエチル基、2-ニトロエチル基、2-ニトロイソブチル基、1, 2-ジニトロエチル基、1, 3-ジニトロイソプロピル基、2, 3-ジニトロ-t-ブチル基、1, 2, 3-トリニトロプロピル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、1-ノルボルニル基、2-ノルボルニル基等が挙げられる。

[0015] 一般式(I)における $R^1 \sim R^8$ のアルコキシ基は $-OY$ と表され、Yの例としては、前記アルキル基と同様のものが挙げられる。

一般式(I)における $R^1$ ~ $R^8$ のアラルキル基の例としては、前記アリール基で置換された前記アルキル基等が挙げられる。

一般式(I)における $R^1 \sim R^8$ のアリールオキシ基は $-OY'$ と表され、 $Y'$ の例としては



、前記アリール基と同様のものが挙げられる。

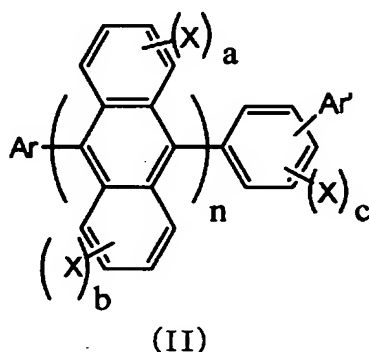
一般式(I)における $R^1 \sim R^8$ のアリールチオ基は $-OY'$ と表され、 $Y'$ の例としては、前記アリール基と同様のものが挙げられる。

一般式(I)における $R^1 \sim R^8$ のアルコキシカルボニル基は $-COOY$ と表され、 $Y$ の例としては、前記アルキル基と同様のものが挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

[0016] また、本発明の白色系有機EL素子で用いる前記非対称アントラセン系化合物としては、下記一般式(II)～(IV)のいずれかで表される化合物であると好ましい。

[化2]



[0017] [一般式(II)中、 $Ar$ は置換もしくは無置換の核炭素数10～50の縮合芳香族環残基である。

$Ar'$ は置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアリール基である。 $Ar'$ は複数個であってもよい。

$X$ は、置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアリール基、置換もしくは無置換の核原子数5～50の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数6～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールチオ基、置換もしくは無置換

の炭素数1～50のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基である。

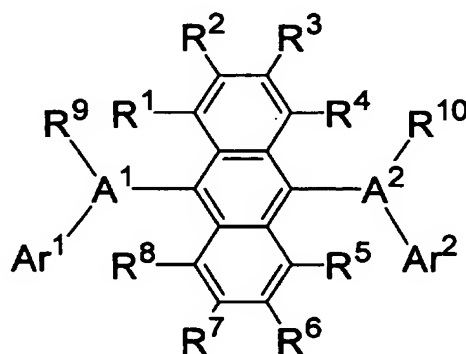
a、b及びcは、それぞれ0～4の整数であり、nは1～3の整数である。]

一般式(II)におけるArの縮合芳香族環残基の例としては、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナンスリル基、2-フェナンスリル基、3-フェナンスリル基、4-フェナンスリル基、9-フェナンスリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-アントリル基等が挙げられる。

一般式(II)におけるAr'のアリール基の例としては、前記と同様の例が挙げられる。

一般式(II)におけるXのアリール基、芳香族複素環基、アルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、アリールオキシ基、アリールチオ基及びアルコキシカルボニル基の例としては、それぞれ前記と同様の例が挙げられる。

[0018] [化3]



(III)

[0019] [一般式(III) 中、A<sup>1</sup> 及びA<sup>2</sup> は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数10～20の縮合芳香族環残基である。

Ar<sup>1</sup> 及びAr<sup>2</sup> は、それぞれ独立に、水素原子、又は置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアリール基である。Ar<sup>1</sup> 及びAr<sup>2</sup> は、それぞれ複数個であってもよい。

$R^1$ – $R^{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6–50のアリール基、置換もしくは無置換の核原子数5–50の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1–50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1–50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数6–50のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数5–50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数5–50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1–50のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基である。 $R^9$ – $R^{10}$ は、それぞれ複数個であってもよい。

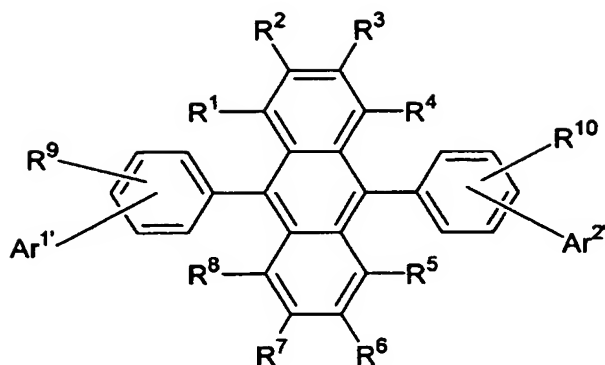
ただし、中心のアントラセンの9位及び10位に、対称型となる基が結合する場合はない。]

一般式(III)における $A^1$ 及び $A^2$ の縮合芳香族環残基の例としては、前記一般式(II)のArの縮合芳香族環残基の例において価数が合うものが挙げられる。

一般式(III)における $Ar^1$ 及び $Ar^2$ のアリール基の例としては、それぞれ前記と同様の例が挙げられる。

一般式(III)における $R^1$ – $R^{10}$ のアリール基、芳香族複素環基、アルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、アリールオキシ基、アリールチオ基及びアルコキシカルボニル基の例としては、それぞれ前記と同様の例が挙げられる。

[0020] [化4]



(IV)

[0021] [一般式(IV)において、Ar<sup>1'</sup>及びAr<sup>2'</sup>は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6〜50のアリール基である。Ar<sup>1'</sup>及びAr<sup>2'</sup>は、それぞれ複数個であってもよい。

R<sup>1</sup>〜R<sup>10</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6〜50のアリール基、置換もしくは無置換の核原子数5〜50の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1〜50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1〜50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数6〜50のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数5〜50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数5〜50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1〜50のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基である。R<sup>9</sup>〜R<sup>10</sup>は、それぞれ複数個であってもよい。

ただし、中心のアントラセンの9位及び10位に、対称型となる基が結合する場合はない。]

一般式(IV)におけるAr<sup>1'</sup>及びAr<sup>2'</sup>のアリール基の例としては、それぞれ前記と同様の例が挙げられる。

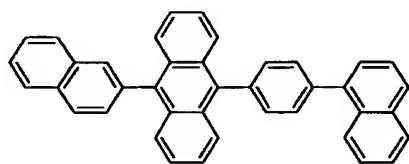
一般式(IV)におけるR<sup>1</sup>〜R<sup>10</sup>のアリール基、芳香族複素環基、アルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、アリールオキシ基、アリールチオ基及びアルコキシカルボニ

ル基の例としては、それぞれ前記と同様の例が挙げられる。

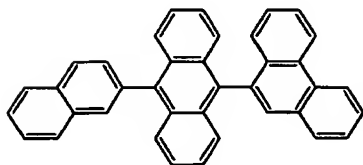
また、以上の各基の置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アルコキシ基、芳香族複素環基、アラルキル基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、又はカルボキシル基などが挙げられる。

[0022] 前記一般式(I)～(IV)で表される非対称アントラセン系化合物の具体例を以下に示すが、これら例示化合物に限定されるものではない。

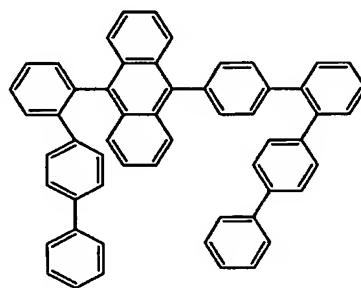
[化5]



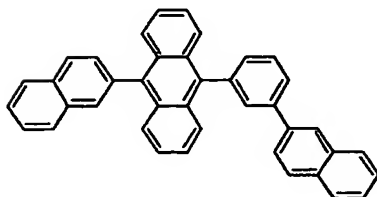
BH1



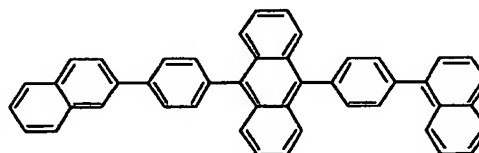
BH2



BH3

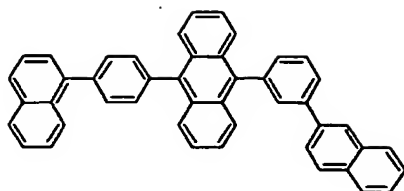


BH4

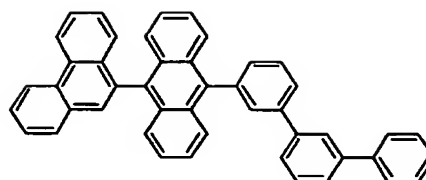


BH5

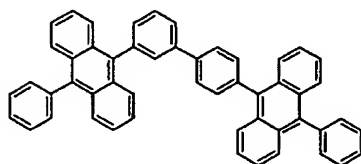
[0023] [化6]



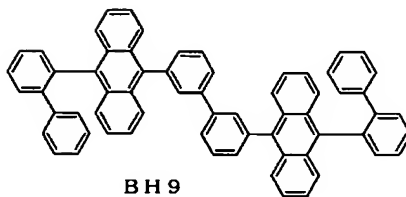
BH 6



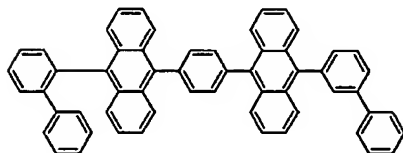
BH 7



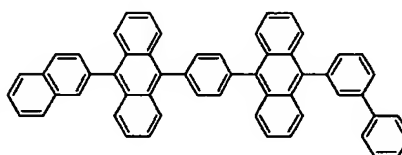
BH 8



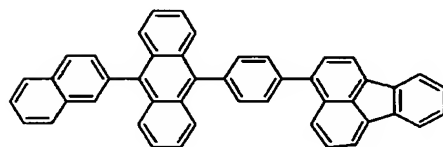
BH 9



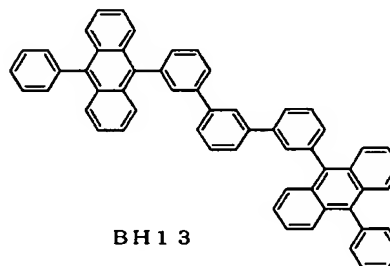
BH 1 0



BH 1 1



BH 1 2

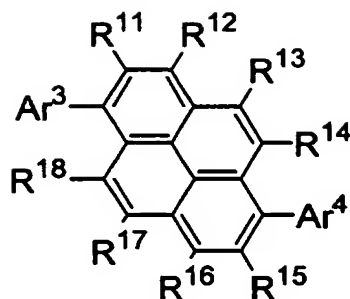


BH 1 3

[0024] 以下、本発明で用いられる非対称ピレン系化合物について説明する。

前記非対称ピレン系化合物としては、下記一般式(V)で表される化合物であると好ましい。

[化7]



(V)

[0025] [一般式(V)において、Ar<sup>3</sup>及びAr<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6〜50のアリール基である。ただし、Ar<sup>3</sup>とAr<sup>4</sup>は構造が同一ではない。

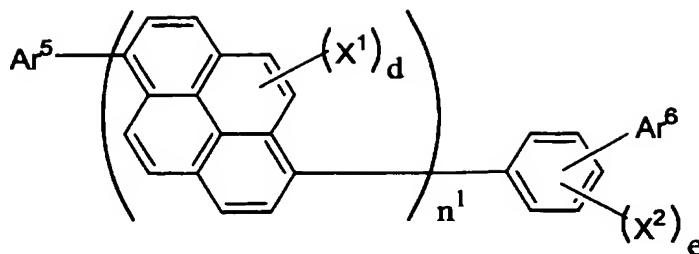
R<sup>11</sup>〜R<sup>18</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6〜50のアリール基、置換もしくは無置換の核原子数5〜50の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1〜50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1〜50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数6〜50のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数5〜50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数5〜50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1〜50のアルコキシカルボニル基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基である。]

一般式(V)におけるAr<sup>3</sup>及びAr<sup>4</sup>のアリール基の例としては、前記一般式(I)のAr<sup>1</sup>及びAr<sup>2</sup>と同様のものが挙げられる。

一般式(V)におけるR<sup>11</sup>〜R<sup>18</sup>のアリール基、芳香族複素環基、アルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、アリールオキシ基、アリールチオ基及びアルコキシカルボニル基の例としては、それぞれ前記一般式(I)のR<sup>1</sup>〜R<sup>8</sup>と同様のものが挙げられる。

[0026] また、本発明の白色系有機EL素子で用いる前記非対称ピレン系化合物としては、下記一般式(VI)〜(IX)のいずれかで表される化合物であると好ましい。

[化8]



(VI)

[0027] [一般式(VI)において、Ar<sup>5</sup>は置換もしくは無置換の核炭素数10～50の縮合芳香族環残基である。

Ar<sup>6</sup>は置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアリール基である。Ar<sup>6</sup>は複数個であってもよい。

X<sup>1</sup> 及びX<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアリール基、置換もしくは無置換の核原子数5～50の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数6～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基である。

dは0～8の整数、eは0～4の整数、n<sup>1</sup>は1～3の整数である。]

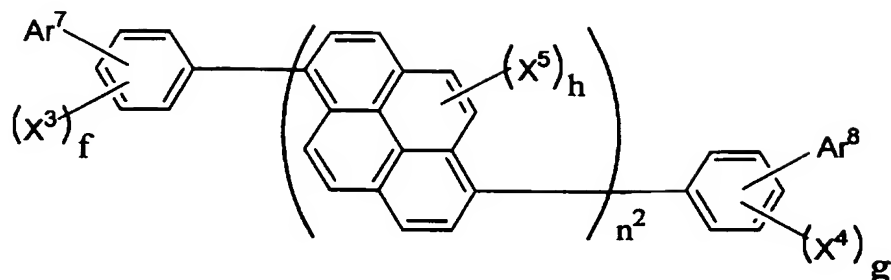
一般式(VI)におけるAr<sup>5</sup>の縮合芳香族環残基の例としては、前記一般式(II)のArと同様のものが挙げられる。

一般式(VI)におけるAr<sup>6</sup>のアリール基の例としては、前記と同様の例が挙げられる。

一般式(VI)におけるX<sup>1</sup> 及びX<sup>2</sup>のアリール基、芳香族複素環基、アルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、アリールオキシ基、アリールチオ基及びアルコキシカルボニル基の例としては、それぞれ前記と同様の例が挙げられる。



[0028] [化9]



(VII)

[0029] [一般式(VII)において、 $\text{Ar}^7$  及び  $\text{Ar}^8$  は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアリール基である。 $\text{Ar}^7$  及び  $\text{Ar}^8$  は、それぞれ複数個であってもよい。

$\text{X}^3$ 、 $\text{X}^4$  及び  $\text{X}^5$  は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアリール基、置換もしくは無置換の核原子数5～50の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数6～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシカルボニル基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基である。

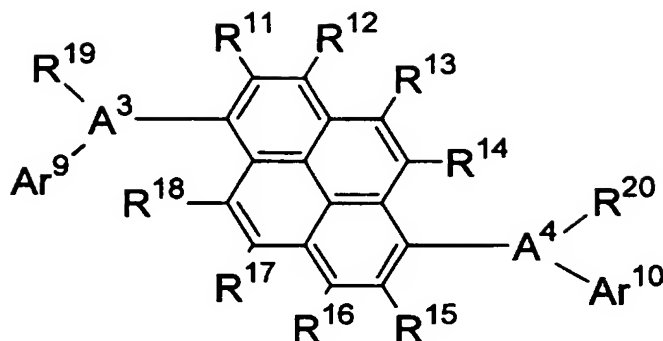
$f$  及び  $g$  は、それぞれ0～4の整数、 $h$  は0～8の整数、 $n^2$  は1～3の整数である。

ただし、中心のピレンの1位及び6位に、対称型となる基が結合する場合はない。

一般式(VII)における $\text{Ar}^7$  及び  $\text{Ar}^8$  のアリール基の例としては、それぞれ前記と同様の例が挙げられる。

一般式(VII)における $\text{X}^3$ 、 $\text{X}^4$  及び  $\text{X}^5$  のアリール基、芳香族複素環基、アルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、アリールオキシ基、アリールチオ基及びアルコキシカルボニル基の例としては、それぞれ前記と同様の例が挙げられる。

[0030] [化10]



(VIII)

[0031] [一般式(VIII)において、 $A^3$  及び  $A^4$  は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数10～20の縮合芳香族環残基である。

$Ar^9$  及び  $Ar^{10}$  は、それぞれ独立に、水素原子、又は置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアリール基である。 $Ar^9$  及び  $Ar^{10}$  は、それぞれ複数個であってもよい。

$R^{11}$ ～ $R^{20}$  は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアリール基、置換もしくは無置換の核原子数5～50の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数6～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシカルボニル基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基である。 $R^{19}$ ～ $R^{20}$  は、それぞれ複数個であってもよい。

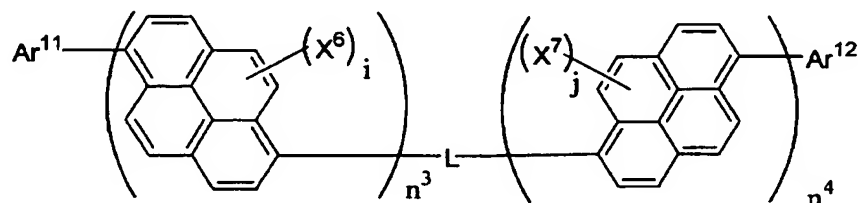
ただし、中心のピレンの1位及び6位に、対称型となる基が結合する場合はない。]

一般式(VIII)における  $A^3$  及び  $A^4$  の縮合芳香族環残基の例としては、前記一般式(II)の  $Ar$  の縮合芳香族環残基の例において価数が合うものが挙げられる。

一般式(VIII)における  $Ar^9$  及び  $Ar^{10}$  のアリール基の例としては、それぞれ前記と同様の例が挙げられる。

一般式(VIII)における $R^{11}$ ～ $R^{20}$ のアリール基、芳香族複素環基、アルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、アリールオキシ基、アリールチオ基及びアルコキシカルボニル基の例としては、それぞれ前記と同様の例が挙げられる。

[0032] [化11]



(IX)

[0033] [一般式(IX)において、 $Ar^{11}$ 及び $Ar^{12}$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアリール基である。

$X^6$ 及び $X^7$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアリール基、置換もしくは無置換の核原子数5～50の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数6～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基である。

Lは、置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアリーレン基、又は置換もしくは無置換の核原子数3～50の2価の芳香族複素環基である。

i及びjは、それぞれ0～8の整数、 $n^3$ 及び $n^4$ は1～3の整数である。]

一般式(IX)における $Ar^{11}$ 及び $Ar^{12}$ のアリール基の例としては、それぞれ前記と同様の例が挙げられる。

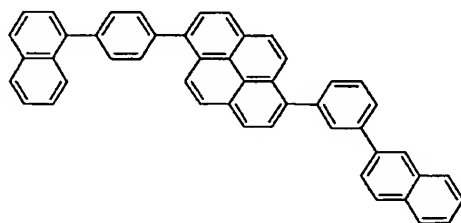
一般式(IX)における $X^6$ 及び $X^7$ のアリール基、芳香族複素環基、アルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、アリールオキシ基、アリールチオ基及びアルコキシカルボニル

ル基の例としては、それぞれ前記と同様の例が挙げられる。

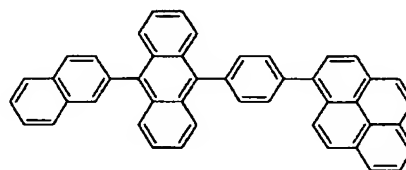
一般式(IX)におけるLのアリーレン基及び2価の芳香族複素環基の例としては、前記一般式(I)の $Ar^1$  及び $Ar^2$  で挙げたアリール基及び芳香族複素環基の例を2価としたものが挙げられる。

[0034] 前記一般式(VI)～(IX)で表される非対称ピレン系化合物の具体例を以下に示すが、これら例示化合物に限定されるものではない。

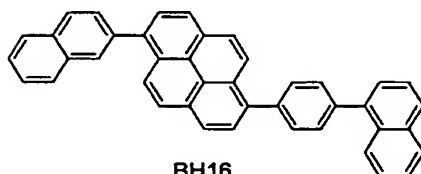
[化12]



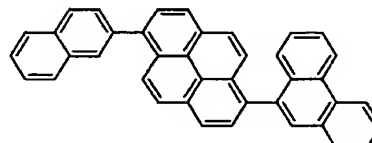
BH14



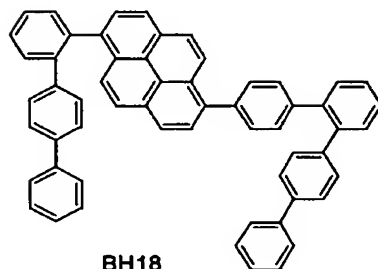
BH15



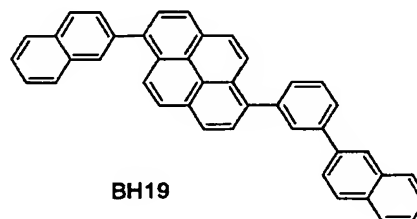
BH16



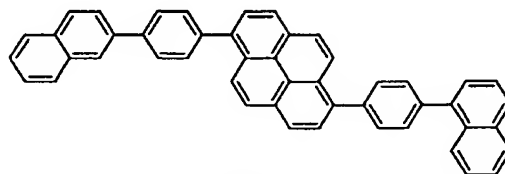
BH17



BH18

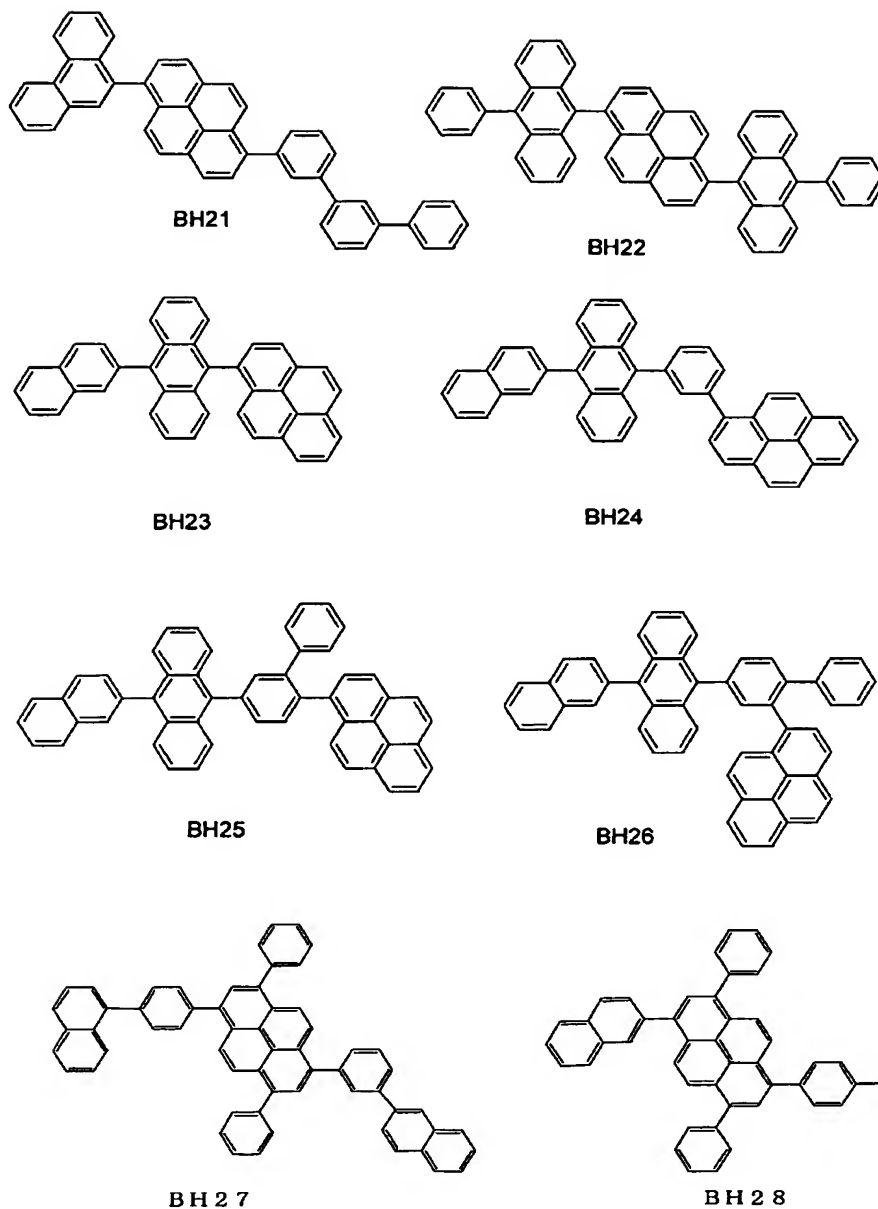


BH19



BH20

[0035] [化13]

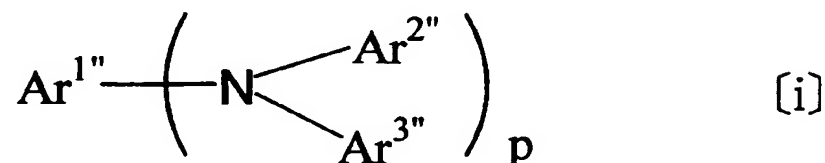


[0036] 本発明の白色系有機EL素子で用いる前記青色系ドーパントは、特に限定されないが、スチリルアミン、アミン置換スチリル化合物、アミン置換縮合芳香族環及び縮合芳香族環含有化合物より選択される少なくとも一種の化合物であると好ましい。

スチリルアミン及びアミン置換スチリル化合物としては、例えば、下記一般式[i]～〔

ii) で示される化合物が、前記縮合芳香族環含有化合物としては、例えば、下記一般式(iii)で示される化合物が挙げられる。

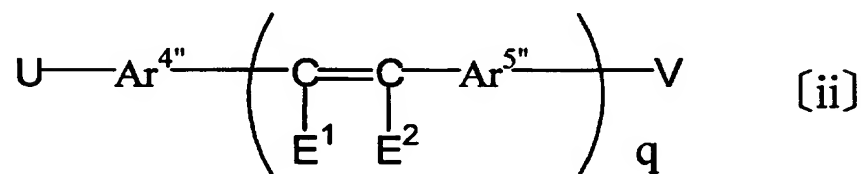
[0037] [化14]



[0038] [式中、 $\text{Ar}^{1''}$ 、 $\text{Ar}^{2''}$  及び  $\text{Ar}^{3''}$  は、それぞれ独立に、炭素数6〜40の置換もしくは無置換の芳香族基を示し、それらの中の少なくとも一つはスチリル基を含み、 $p$ は1〜3の整数を示す。]

芳香族基の具体例としては、前記と同様のものが挙げられる。

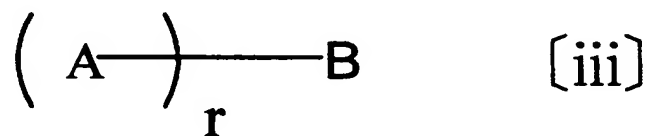
[0039] [化15]



[0040] [式中、 $\text{Ar}^{4''}$  及び  $\text{Ar}^{5''}$  は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の炭素数6〜30のアリーレン基、 $\text{E}^1$  及び  $\text{E}^2$  は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の炭素数6〜30のアリール基もしくはアルキル基、水素原子又はシアノ基を示し、 $q$ は1〜3の整数を示す。U及び／又はVはアミノ基を含む置換基であり、該アミノ基がアリールアミノ基であると好ましい。]

アリール基及びアルキル基の具体例としては、前記と同様のものが挙げられ、アリーレン基の具体例としては、前記アリール基から水素原子を1つ除いた例が挙げられる。

[0041] [化16]



[0042] [式中、Aは、置換もしくは無置換の炭素数1～16のアルキル基もしくはアルコキシ基、炭素数6～30の置換もしくは無置換のアリール基、炭素数6～30の置換もしくは無置換のアルキルアミノ基、又は炭素数6～30の置換もしくは無置換のアリールアミノ基、Bは炭素数10～40の縮合芳香族環残基を示し、rは1～4の整数を示す。]

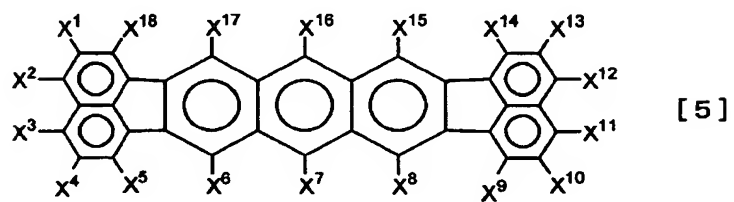
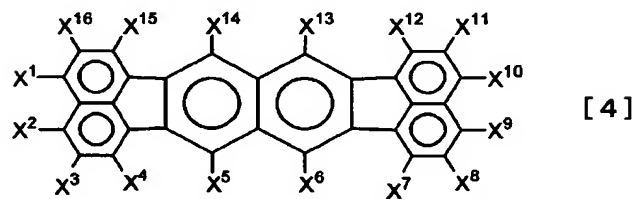
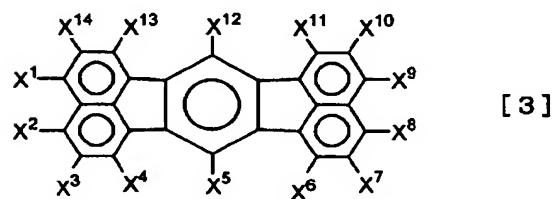
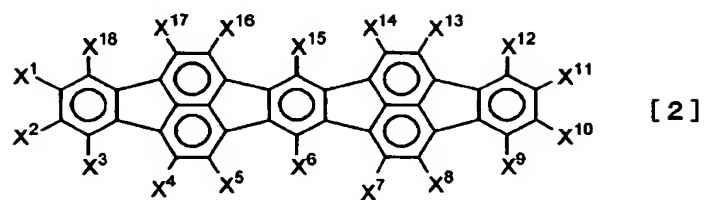
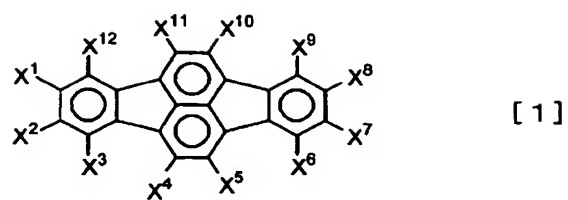
アルキル基等の各基の具体例としては、前記と同様のものが挙げられる。

[0043] 本発明の白色系有機EL素子は、陽極、青色系発光層、黄色～赤色系発光層及び陰極を、この順に含む白色系有機EL素子において、前記黄色～赤色系発光層が前記青色系発光層と同じホスト材料と黄色～赤色系ドーパントとを含むと好ましい。

また、前記黄色～赤色系ドーパントが、フルオランテン骨格又はペリレン骨格を有する化合物であると好ましく、フルオランテン骨格を複数有する化合物であるとさらに好ましい。さらに、前記黄色～赤色系ドーパントが、540nm～700nmの蛍光ピーク波長を示す化合物であると好ましい。

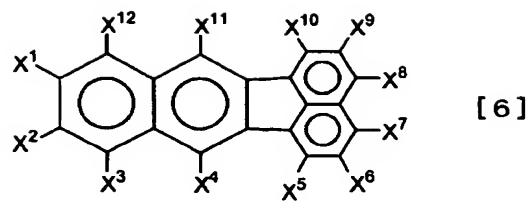
前記フルオランテン骨格又はペリレン骨格を有する化合物としては、例えば、下記一般式[1]～[17]で表される化合物が挙げられる。

[0044] [化17]

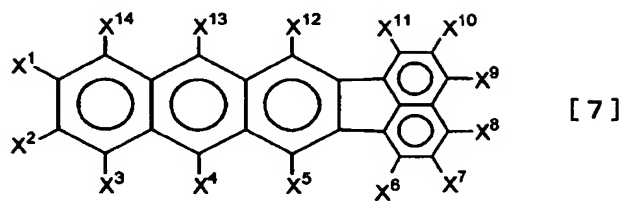




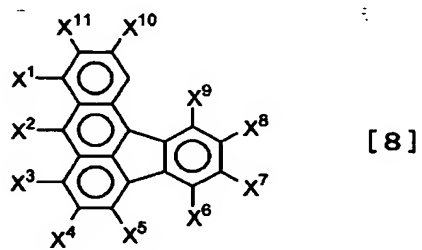
[0045] [化18]



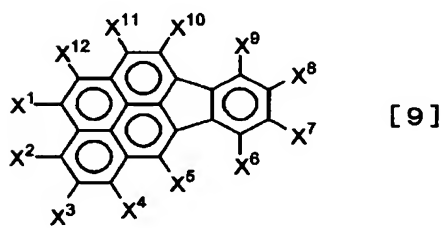
[ 6 ]



[ 7 ]

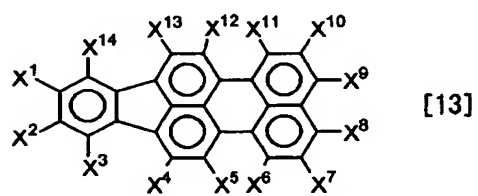
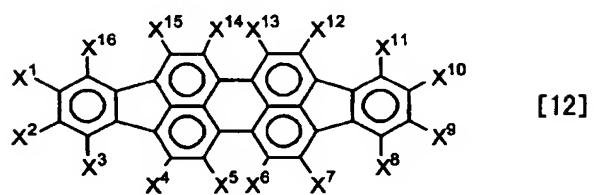
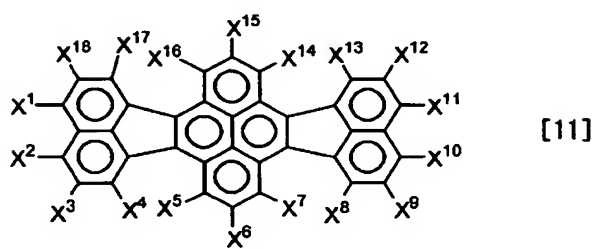
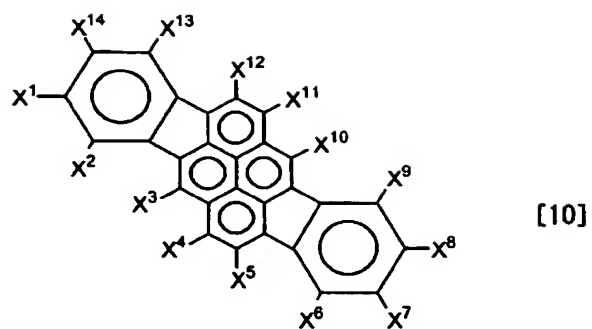


[ 8 ]

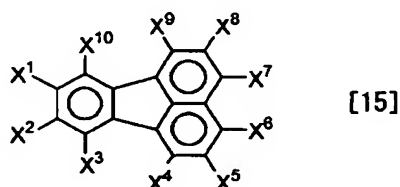
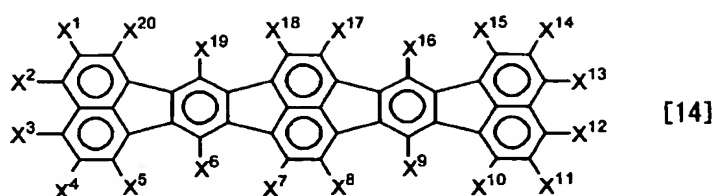


[ 9 ]

[0046] [化19]



[0047] [化20]

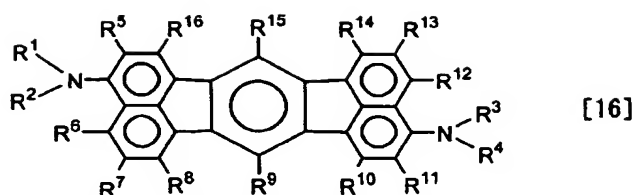


[0048] [一般式[1]～[15]式中、 $X^1 \sim X^{20}$ は、それぞれ独立に、水素原子、直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数1～20のアルキル基、直鎖、分岐もしくは環状の炭素数1～20のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数6～30のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数6～30のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素数6～30のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数1～30のアルキルアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数7～30のアリールアルキルアミノ基又は置換もしくは無置換炭素数8～30のアルケニル基であり、隣接する置換基及び $X^1 \sim X^{20}$ は結合して環状構造を形成していてもよい。隣接する置換基がアリール基の時は、置換基は同一であってもよい。]

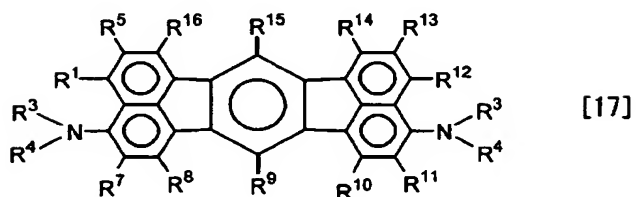
アルキル基等の各基の具体例としては、前記と同様のものが挙げられ、アルケニル基としては、アルキル基の具体例が二重結合を有するものが挙げられる。

また、一般式[1]～[15]式の化合物は、アミノ基又はアルケニル基を含有すると好ましい。

[0049] [化21]



[16]



[17]

[0050] [一般式[16]～[17]式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数6～30のアリール基であり、 $R^1$ と $R^2$ 及び／又は $R^3$ と $R^4$ は、炭素-炭素結合又は-O-、-S-を介して結合していてもよい。 $R^5 \sim R^{16}$ は、水素原子、直鎖、分岐もしくは環状の炭素数1～20のアルキル基、直鎖、分岐もしくは環状の炭素数1～20のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数6～30のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数6～30のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素数6～30のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数1～30のアルキルアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数7～30のアリールアルキルアミノ基又は置換もしくは無置換の炭素数8～30のアルケニル基であり、隣接する置換基及び $R^5 \sim R^{16}$ は結合して環状構造を形成していてもよい。各式中の置換基 $R^5 \sim R^{16}$ の少なくとも一つがアミン又はアルケニル基を含有すると好ましい。]

アルキル基等の各基の具体例としては、前記と同様のものが挙げられ、アルケニル基としては、アルキル基の具体例が二重結合を有するものが挙げられる。

[0051] また、前記のようなフルオランテン骨格を有する蛍光性化合物は、高効率及び長寿命を得るために電子供与性基を含有することが好ましく、好ましい電子供与性基は置換もしくは無置換のアリールアミノ基である。さらに、フルオランテン骨格を有する蛍光性化合物は、縮合環数5以上が好ましく、6以上が特に好ましい。これは、蛍光性化合物が540～700nmの蛍光ピーク波長を示し、青色系発光材料と蛍光性化合物

からの発光が重なって白色を呈するからである。前記蛍光性化合物は、フルオランテン骨格を複数有すると好ましく、特に好ましい蛍光性化合物は、電子供与性基とフルオランテン骨格又はペリレン骨格を有し、540〜700nmの蛍光ピーク波長を示すものである。

[0052] 以下、本発明の白色系有機EL素子を構成する発光層以外の層について説明する。

本発明の白色系有機EL素子は、透光性の基板上に作製する。ここでいう透光性基板は有機EL素子を支持する基板であり、400〜700nmの可視領域の光の透過率が50%以上で、平滑な基板が好ましく、具体的には、ガラス板、ポリマー板等が挙げられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等が挙げられる。ポリマー板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリサルフォン等を挙げることができる。

[0053] 本発明の白色系有機EL素子は、陽極と発光層との間に、正孔注入層、正孔輸送層、有機半導体層等を設けることができる。正孔注入層及び正孔輸送層は、発光層への正孔注入を助け発光領域まで輸送する層であって、正孔移動度が大きく、イオン化エネルギーが通常5.5eV以下と小さい。正孔注入層はエネルギーレベルの急な変化を緩和する等、エネルギーレベルを調整するために設ける。このような正孔注入層及び正孔輸送層としてはより低い電界強度で正孔を発光層に輸送する材料が好ましく、さらに正孔の移動度が、例えば $10^4 \sim 10^6 \text{ V/cm}$ の電界印加時に、少なくとも $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{秒}$ であるものが好ましい。正孔注入層及び正孔輸送層を形成する材料としては、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において正孔の電荷輸送材料として慣用されているものや、有機EL素子の正孔注入層に使用されている公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

[0054] このような正孔注入層及び正孔輸送層の形成材料としては、具体的には、例えばトリアゾール誘導体(米国特許3,112,197号明細書等参照)、オキサジアゾール誘導体(米国特許3,189,447号明細書等参照)、イミダゾール誘導体(特公昭37-1

6096号公報等参照)、ポリアリールアルカン誘導体(米国特許3, 615, 402号明細書、同第3, 820, 989号明細書、同第3, 542, 544号明細書、特公昭45-555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報等参照)、ピラゾリン誘導体およびピラズロン誘導体(米国特許第3, 180, 729号明細書、同第4, 278, 746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報等参照)、フェニレンジアミン誘導体(米国特許第3, 615, 404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報等参照)、アリールアミン誘導体(米国特許第3, 567, 450号明細書、同第3, 180, 703号明細書、同第3, 240, 597号明細書、同第3, 658, 520号明細書、同第4, 232, 103号明細書、同第4, 175, 961号明細書、同第4, 012, 376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1, 110, 518号明細書等参照)、アミノ置換カルコン誘導体(米国特許第3, 526, 501号明細書等参照)、オキサゾール誘導体(米国特許第3, 257, 203号明細書等に掲載のもの)、スチリルアントラセン誘導体(特開昭56-46234号公報等参照)、フルオレノン誘導体(特開昭54-110837号公報等参照)、ヒドラゾン誘導体(米国特許第3, 717, 462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報、特開平2-311591号公報等参照)、スチルベン誘導体(特開昭61-210363号公報、同第61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93455号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報等参照)、シラザン誘導体(米国特許第4, 950, 950号明細書)、ポリシラン系(特開平2-204996号公報)、アニリン系共重合体(特開平2-282263号公報)、特開平1-

211399号公報に開示されている導電性高分子オリゴマー(特にチオフェンオリゴマー)、ポルフィリン化合物(特開昭63-2956965号公報等の開示のもの)、芳香族第三級アミン化合物およびスチリルアミン化合物(米国特許第4, 127, 412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報等参照)、芳香族第三級アミン化合物、米国特許第5, 061, 569号に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有する、例えば4, 4'-ビス(N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ)ビフェニル、また特開平4-308688号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された4, 4', 4"-トリス(N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン等を挙げることができる。さらに、p型Si、p型SiC等の無機化合物も使用することができる。

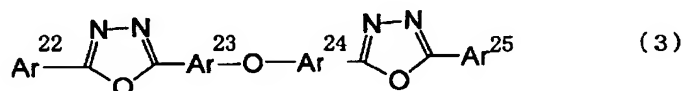
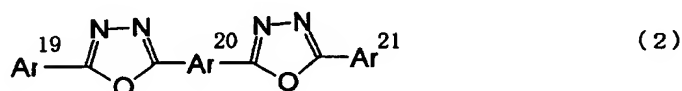
[0055] 本発明における正孔注入層又は正孔輸送層は、上述した材料の1種又は2種以上からなる一層で構成されてもよいし、また、別種の化合物からなる正孔注入層又は正孔輸送層を積層したものであってもよい。正孔注入層又は正孔輸送層の膜厚は、特に限定されないが、好ましくは20〜200nmである。

また、前記有機半導体層は、発光層への正孔注入または電子注入を助ける層であって、 $10^{-10}$  S/cm以上の導電率を有するものが好適である。このような有機半導体層の材料としては、含チオフェンオリゴマー、特開平8-193191号公報に記載の含アリールアミンオリゴマー等の導電性オリゴマー、含アリールアミンデンドリマー等の導電性デンドリマー等が挙げられる。有機半導体層の膜厚は、特に限定されないが、好ましくは10〜1, 000nmである。

[0056] 本発明の白色系有機EL素子は、陰極と発光層との間に、電子注入層、電子輸送層、付着改善層等を設けることができる。電子注入層及び電子輸送層は、発光層への電子の注入を助ける層であって、電子移動度が大きい。電子注入層はエネルギーレベルの急な変化を緩和する等、エネルギーレベルを調整するために設ける。また、付着改善層は、この電子注入層の中で特に陰極との付着がよい材料からなる層である。電子注入層及び電子輸送層に用いられる材料としては、8-ヒドロキシキノリン又

はその誘導体の金属錯体が好適である。上記8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体の具体例としては、オキシシン(一般に8-キノリノール又は8-ヒドロキシキノリン)のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物、例えばトリス(8-キノリノール)アルミニウムを用いることができる。また、オキサジアゾール誘導体として下記一般式(1)〜(3)

[0057] [化22]



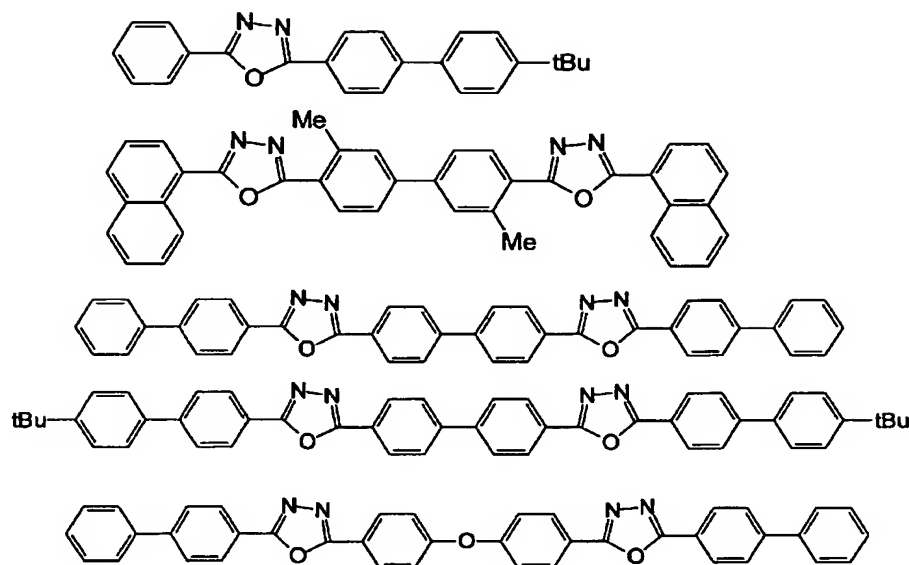
[0058] (式中、 $\text{Ar}^{17}$ 、 $\text{Ar}^{18}$ 、 $\text{Ar}^{19}$ 、 $\text{Ar}^{21}$ 、 $\text{Ar}^{22}$ 及び $\text{Ar}^{25}$ は、それぞれ置換もしくは無置換のアリール基を示し、 $\text{Ar}^{17}$ と $\text{Ar}^{18}$ 、 $\text{Ar}^{19}$ と $\text{Ar}^{21}$ 、 $\text{Ar}^{22}$ と $\text{Ar}^{25}$ は、たがいに同一でも異なってもよい。 $\text{Ar}^{20}$ 、 $\text{Ar}^{23}$ 及び $\text{Ar}^{24}$ は、それぞれ置換もしくは無置換のアリーレン基を示し、 $\text{Ar}^{23}$ と $\text{Ar}^{24}$ は、たがいに同一でも異なってもよい。)で表される電子伝達化合物が挙げられる。

これら一般式(1)〜(3)におけるアリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、アントラニル基、ペリレニル基、ピレニル基などが挙げられる。また、アリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントラニレン基、ペリレニレン基、ピレニレン基などが挙げられる。そして、これらへの置換基としては炭素数1〜10のアルキル基、炭素数1〜10のアルコキシ基またはシアノ基等が挙げられる。この電子伝達化合物は、薄膜形成性の良好なものが好ましく用いられる。

これら電子伝達性化合物の具体例としては、下記のものを挙げることができる。

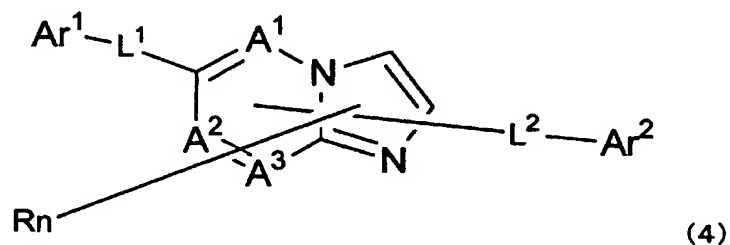


[0059] [化23]



[0060] さらに、電子注入層及び電子輸送層に用いられる材料として、下記一般式(4)～(8)で表されるものも用いることができる。

[化24]



[0061] (式中、 $A^1 \sim A^3$ は、それぞれ独立に、窒素原子又は炭素原子である。

$Ar^1$ は、置換もしくは無置換の核炭素数6～60のアリール基、又は置換もしくは無置換の核炭素数3～60のヘテロアリール基であり、 $Ar^2$ は、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6～60のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数3～60のヘテロアリール基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキル基、又は置換もしくは

は無置換の炭素数1〜20のアルコキシ基である。ただし、 $\text{Ar}^1$  及び  $\text{Ar}^2$  のいずれか一方は、置換もしくは無置換の核炭素数10〜60の縮合環基、又は置換もしくは無置換の核炭素数3〜60のモノヘテロ縮合環基である。

$\text{L}^1$  及び  $\text{L}^2$  は、それぞれ独立に、単結合、置換もしくは無置換の核炭素数6〜60のアリーレン基、置換もしくは無置換の核炭素数3〜60のヘテロアリーレン基、又は置換もしくは無置換のフルオレニレン基である。

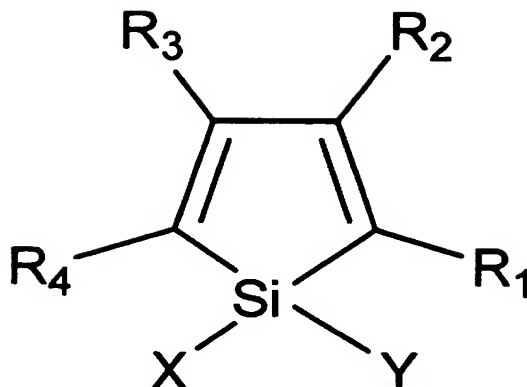
Rは、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6〜60のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数3〜60のヘテロアリール基、置換もしくは無置換の炭素数1〜20のアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数1〜20のアルコキシ基であり、nは0〜5の整数であり、nが2以上の場合、複数のRは同一でも異なってもよく、また、隣接する複数のR基同士で結合して、炭素環式脂肪族環又は炭素環式芳香族環を形成していてもよい。）

アルキル基等の各基の具体例としては、前記と同様のものが挙げられる。



(式中、HArは、置換基を有していてもよい炭素数3〜40の含窒素複素環であり、Lは、単結合、置換基を有していてもよい炭素数6〜60のアリーレン基、置換基を有していてもよい炭素数3〜60のヘテロアリーレン基又は置換基を有していてもよいフルオレニレン基であり、 $\text{Ar}^1$ は、置換基を有していてもよい炭素数6〜60の2価の芳香族炭化水素基であり、 $\text{Ar}^2$ は、置換基を有していてもよい炭素数6〜60のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数3〜60のヘテロアリール基である。)で表される含窒素複素環誘導体。アリール基等の各基の具体例としては、前記と同様のものが挙げられる。

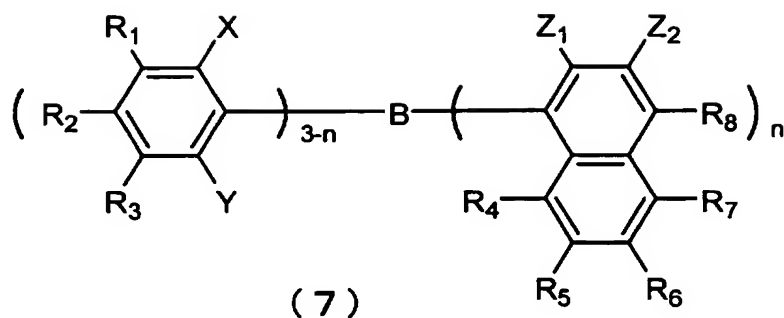
[0063] [化25]



(6)

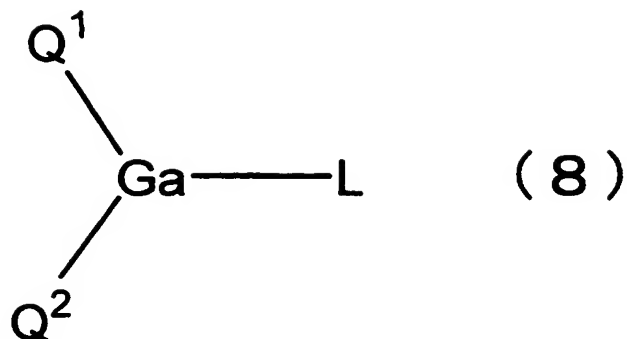
[0064] (式中、X及びYは、それぞれ独立に炭素数1〜6の飽和若しくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、ヒドロキシ基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環又はXとYが結合して飽和又は不飽和の環を形成した構造であり、 $R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立に水素、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の炭素数1から6までのアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、アミノ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アゾ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、スルフィニル基、スルフォニル基、スルファニル基、シリル基、カルバモイル基、アリール基、ヘテロ環基、アルケニル基、アルキニル基、ニトロ基、ホルミル基、ニトロソ基、ホルミルオキシ基、イソシアノ基、シアネート基、イソシアネート基、チオシアネート基、イソチオシアネート基もしくはシアノ基又は隣接した場合には置換若しくは無置換の環が縮合した構造である。)アルキル基等の各基の具体例としては、前記と同様のものが挙げられる。

[0065] [化26]



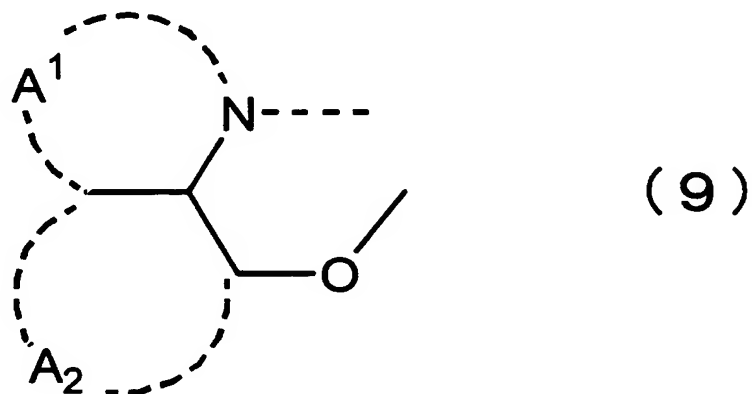
[0066] (式中、 $R_1 \sim R_8$  及び  $Z_2$  は、それぞれ独立に、水素原子、飽和もしくは不飽和の炭化水素基、芳香族基、ヘテロ環基、置換アミノ基、置換ボリル基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を示し、 $X$ 、 $Y$  及び  $Z_1$  は、それぞれ独立に、飽和もしくは不飽和の炭化水素基、芳香族基、ヘテロ環基、置換アミノ基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を示し、 $Z_1$  と  $Z_2$  の置換基は相互に結合して縮合環を形成してもよく、 $n$  は 1～3 の整数を示し、 $n$  が 2 以上の場合、 $Z_1$  は異なってもよい。但し、 $n$  が 1、 $X$ 、 $Y$  及び  $R_2$  がメチル基であって、 $R_8$  が、水素原子又は置換ボリル基の場合、及び  $n$  が 3 で  $Z_1$  がメチル基の場合を含まない。)

[0067] [化27]



[0068] [式中、 $Q^1$  及び  $Q^2$  は、それぞれ独立に、下記一般式(9)で示される配位子を表し、 $L$  は、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基、 $-OR^1$  ( $R^1$  は、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基である。)または  $-O-Ga-Q^3$  ( $Q^3$  及び  $Q^4$  は、 $Q^1$  及び  $Q^2$  と同じ)で示される配位子を表す。]

[0069] [化28]



[式中、環  $A^1$  および  $A^2$  は、置換基を有してよい互いに縮合した6員アリール環構造

である。]

[0070] この金属錯体は、n型半導体としての性質が強く、電子注入能力が大きい。さらには、錯体形成時の生成エネルギーも低いために、形成した金属錯体の金属と配位子との結合性も強固になり、発光材料としての蛍光量子効率も大きくなっている。

一般式(9)の配位子を形成する環 $A^1$ 及び $A^2$ の置換基の具体的な例を挙げると、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素のハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアシル基、トリクロロメチル基等の置換もしくは無置換のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、3-メチルフェニル基、3-メトキシフェニル基、3-フルオロフェニル基、3-トリクロロメチルフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、3-ニトロフェニル基等の置換もしくは無置換のアリール基、メトキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、トリクロロメトキシ基、トリフルオロエトキシ基、ペンタフルオロプロポキシ基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロポキシ基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロポキシ基、6-(パーフルオロエチル)ヘキシルオキシ基等の置換もしくは無置換のアルコキシ基、フェノキシ基、p-ニトロフェノキシ基、p-tert-ブチルフェノキシ基、3-フルオロフェノキシ基、ペンタフルオロフェニル基、3-トリフルオロメチルフェノキシ基等の置換もしくは無置換のアリールオキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基等の置換もしくは無置換のアルキルチオ基、フェニルチオ基、p-ニトロフェニルチオ基、p-tert-ブチルフェニルチオ基、3-フルオロフェニルチオ基、ペンタフルオロフェニルチオ基、3-トリフルオロメチルフェニルチオ基等の置換もしくは無置換のアリールチオ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、メチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基等のモノまたはジ置換アミノ基、ビス(アセトキシメチル)アミノ基、ビス(アセトキシエチル)アミノ基、ビス(アセトキシプロピル)アミノ基、ビス(アセトキシブチル)アミノ基等のアシルアミノ基、水酸基、シロキシ基、アシル基、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、プロイピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等のカルバモイル基、カルボン酸基、スルフ

オン酸基、イミド基、シクロペンタン基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントラニル基、フェナントリル基、フルオレニル基、ピレニル基等のアリール基、ピリジニル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、インドリニル基、キノリニル基、アクリジニル基、ピロリジニル基、ジオキサニル基、ピペリジニル基、モルフォリジニル基、ピペラジニル基、トリアチニル基、カルバゾリル基、フラニル基、チオフェニル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、トリアゾリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、プラニル基等の複素環基等がある。また、以上の置換基同士が結合してさらなる6員アリール環もしくは複素環を形成しても良い。

[0071] 本発明における電子注入層又は電子輸送層は、上述した材料の1種又は2種以上からなる一層で構成されてもよいし、また、別種の化合物からなる電子注入層又は電子輸送層を積層したものであってもよい。電子注入層又は電子輸送層の膜厚は、特に限定されないが、好ましくは1〜100nmである。

[0072] 本発明の白色系有機EL素子は、電子を輸送する領域または陰極と有機層の界面領域に、還元性ドーパントを含有してもよい。ここで、還元性ドーパントとは、電子輸送性化合物を還元ができる物質と定義される。したがって、一定の還元性を有するものであれば、様々なものが用いられ、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、アルカリ金属の酸化物、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物、希土類金属の酸化物または希土類金属のハロゲン化物、アルカリ金属の有機錯体、アルカリ土類金属の有機錯体、希土類金属の有機錯体からなる群から選択される少なくとも一つの物質を好適に使用することができる。

好ましい還元性ドーパントの具体例としては、Na(仕事関数:2.36eV)、K(仕事関数:2.28eV)、Rb(仕事関数:2.16eV)及びCs(仕事関数:1.95eV)からなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ金属や、Ca(仕事関数:2.9eV)、Sr(仕事関数:2.0〜2.5eV)及びBa(仕事関数:2.52eV)からなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ土類金属が挙げられる仕事関数が2.9eV以下のものが特に

好ましい。これらのうち、より好ましい還元性ドーパントは、K、Rb及びCsからなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ金属であり、さらに好ましくは、Rb及びCsであり、最も好ましいのは、Csである。これらのアルカリ金属は、特に還元能力が高く、電子注入域への比較的少量の添加により、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。また、仕事関数が2.9eV以下の還元性ドーパントとして、これら2種以上のアルカリ金属の組み合わせも好ましく、特に、Csを含んだ組み合わせ、例えば、CsとNa、CsとK、CsとRbあるいはCsとNaとKとの組み合わせであることが好ましい。Csを組み合わせることで含むことにより、還元能力を効率的に発揮することができ、電子注入域への添加により、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。

[0073] 本発明の白色系有機EL素子は、陰極と有機層の間に絶縁体や半導体で構成される電子注入層をさらに設けてもよい。この時、電流のリークを有効に防止して、電子注入性を向上させることができる。また、この絶縁体や半導体の無機化合物が、微結晶または非晶質の絶縁性薄膜であることが好ましい。電子輸送層がこれらの絶縁性薄膜で構成されていれば、より均質な薄膜が形成されるために、ダークスポット等の画素欠陥を減少させることができる。

このような絶縁体としては、アルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物からなる群から選択される少なくとも一つの金属化合物を使用するのが好ましい。電子注入層がこれらのアルカリ金属カルコゲナイド等で構成されていれば、電子注入性をさらに向上させることができる点で好ましい。具体的に、好ましいアルカリ金属カルコゲナイドとしては、例えば、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{LiO}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{Na}_2\text{Se}$ 及び $\text{NaO}$ が挙げられ、好ましいアルカリ土類金属カルコゲナイドとしては、例えば、 $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BeO}$ 、 $\text{BaS}$ 及び $\text{CaSe}$ が挙げられる。また、好ましいアルカリ金属のハロゲン化物としては、例えば、 $\text{LiF}$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{KF}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{KCl}$ 及び $\text{NaCl}$ 等が挙げられる。また、好ましいアルカリ土類金属のハロゲン化物としては、例えば、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{BaF}_2$ 、 $\text{SrF}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 及び $\text{BeF}_2$ といったフッ化物や、フッ化物以外のハロゲン化物が挙げられる。

また、前記半導体としては、Ba、Ca、Sr、Yb、Al、Ga、In、Li、Na、Cd、Mg、Si、



Ta、SbおよびZnの少なくとも一つの元素を含む酸化物、窒化物または酸化窒化物等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。

- [0074] 本発明の白色系有機EL素子において、発光層及び発光層と陽極の間の有機層の少なくとも一層が、酸化剤を含有していることが好ましく、好ましい酸化剤としては、電子吸引力又は電子アクセプターであり、具体的には、ルイス酸、各種キノン誘導体、ジシアノキノジメタン誘導体、芳香族アミンとルイス酸で形成された塩類等が挙げられ、ルイス酸は、塩化鉄、塩化アンチモン、塩化アルミニウム等が挙げられる。

本発明の白色系有機EL素子において、発光層及び発光層と陰極の間の有機層の少なくとも一層が、還元剤を含有していることが好ましく、好ましい還元剤としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類酸化物、希土類酸化物、アルカリ金属ハロゲン化物、アルカリ土類ハロゲン化物、希土類ハロゲン化物、アルカリ金属と芳香族化合物で形成される錯体等が挙げられ、特に好ましいアルカリ金属はCs、Li、Na、Kである。

- [0075] さらに、本発明の白色系有機EL素子は、陽極及び／又は陰極に接して無機化合物層を有していてもよい。無機化合物層は、付着改善層として機能する。無機化合物層に使用される好ましい無機化合物としては、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類酸化物、希土類酸化物、アルカリ金属ハロゲン化物、アルカリ土類ハロゲン化物、希土類ハロゲン化物、 $\text{SiO}_x$ 、 $\text{AlO}_x$ 、 $\text{SiN}_x$ 、 $\text{SiON}$ 、 $\text{AlON}$ 、 $\text{GeO}_x$ 、 $\text{LiO}_x$ 、 $\text{LiON}$ 、 $\text{TiO}_x$ 、 $\text{TiON}$ 、 $\text{TaO}_x$ 、 $\text{TaON}$ 、 $\text{TaN}_x$ 、C等各種酸化物、窒化物、酸化窒化物である。特に陽極に接する層の成分としては、 $\text{SiO}_x$ 、 $\text{AlO}_x$ 、 $\text{SiN}_x$ 、 $\text{SiON}$ 、 $\text{AlON}$ 、 $\text{GeO}_x$ 、Cが安定な注入界面層を形成して好ましい。また、特に陰極に接する層の成分としては、 $\text{LiF}$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{NaF}$ が好ましい。無機化合物層の膜厚は、特に限定されないが、好ましくは、0.1nm〜100nmである。

- [0076] 本発明の白色系有機EL素子の発光層を含む有機薄膜層及び無機化合物層を形成する方法は、特に限定されないが、例えば、蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法を適用することができる。また、得られる有機EL素子の特性が均一となり、また、製造時間が短縮できることから、電子注入層と発光層とは同一方法で形成することが好ましく、例えば、電子注入層を蒸着法で製膜する場合には、発

光層も蒸着法で製膜することが好ましい。

[0077] 本発明の白色系有機EL素子の陽極としては、仕事関数の大きい(例えば、4.0eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物又はこれらの混合物を使用することが好ましい。具体的には、インジウムチンオキサイド(ITO)、インジウムジnkオキサイド、スズ、酸化亜鉛、金、白金、パラジウム等の1種を単独で、又は2種以上を組み合わせて使用することができる。また、陽極の厚さは特に制限されるものではないが、10〜1,000nmの範囲内の値とするのが好ましく、10〜200nmの範囲内の値とするのがより好ましい。

また、陰極としては、仕事関数の小さい(例えば、4.0eV未満)金属、合金、電気伝導性化合物又はこれらの混合物を使用することが好ましい。具体的には、マグネシウム、アルミニウム、インジウム、リチウム、ナトリウム、銀等の1種を単独で、又は2種以上を組み合わせて使用することができる。また、陰極の厚さも特に制限されるものではないが、10〜1000nmの範囲内の値とするのが好ましく、10〜200nmの範囲内の値とするのがより好ましい。

また、陽極又は陰極の少なくとも一方は、発光層から放射された光を外部に有効に取り出すことが出来るように、実質的に透明、より具体的には、光透過率が10%以上の値であることが好ましい。電極は、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法、CVD法、MOCVD法、プラズマCVD法等により製造できる

## 実施例

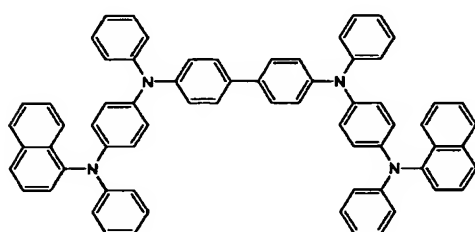
[0078] 次に、実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明する。

### 実施例1(白色系有機EL素子の製造)

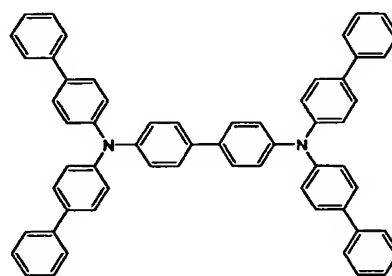
25mm×75mm×1.1mm厚のITO透明電極付きガラス基板(ジオマティック社製)をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に前記透明電極を覆うようにして膜厚60nmに下記化合物(HI1)(以下「HI1膜」と略記する。)を成膜した。このHI1膜は、正孔注入層として機能する。HI1膜の成膜に続けて、このHI1膜

上に膜厚20nmに下記化合物(TBDB)(以下「TBDB膜」と略記する。)を成膜した。このTBDB膜は正孔輸送層として機能する。さらに、TBDB膜の成膜に続けて、膜厚10nmにて非対称含縮合環系化合物として上記化合物(BH1)と青色系ドーパントとして下記化合物(BD1)を40:2の重量比で蒸着し成膜し、青色系発光層とした。次いで、膜厚30nmにて化合物(BH1)と黄色～赤色系ドーパントとして化合物(RD1)を40:1の重量比で蒸着し成膜し、黄色～赤色系発光層とした。この膜上に電子輸送層として膜厚10nmのトリス(8-キノリノール)アルミニウム膜(以下「Alq膜」と略記する。)を成膜した。この後、LiFを電子注入層として1nm蒸着し、さらにAlを陰極として150nm蒸着し、有機EL素子を作製した。

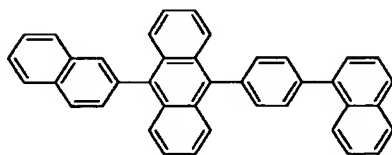
[0079] [化29]



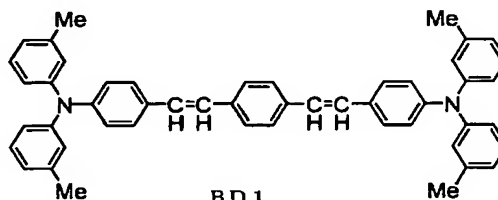
BH1



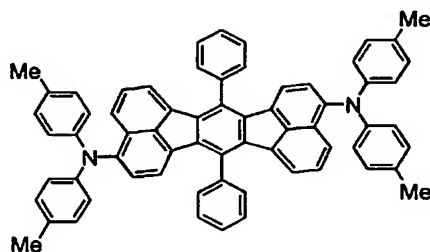
TBDB



BH1



BD1



RD1

(Meはメチル基)

[0080] 得られた素子について、初期性能及び半減寿命、耐熱試験を行った。それらの結果を表1に示す。

初期性能は、5.5Vの電圧印加時の発光効率(電流密度辺りの発光輝度)、色度座標を測定した。

なお、色度座標(CIE1931色度座標)及び発光輝度はミノルタ社製分光輝度放射計CS-1000を用いて測定した。

半減寿命は初期輝度1000nitで室温、定電流駆動し、輝度が半減するまでの時間を測定したものである。

耐熱試験は、初期輝度300nitで定電流、85℃、500時間駆動後の輝度の保持率、色度座標変化量を測定したものである。

#### [0081] 実施例2〜7

実施例1において、非対称含縮合環系化合物として化合物(BH1)の代わりに、上記化合物(BH2)(実施例2)、上記化合物(BH3)(実施例3)、上記化合物(BH4)(実施例4)、上記化合物(BH5)(実施例5)、上記化合物(BH6)(実施例6)、上記化合物(BH7)(実施例7)を用いたこと以外は全く同様にして有機EL素子を作製し、得られた素子について、実施例1と同様にして初期性能及び半減寿命、耐熱試験を行った。それらの結果を表1に示す。

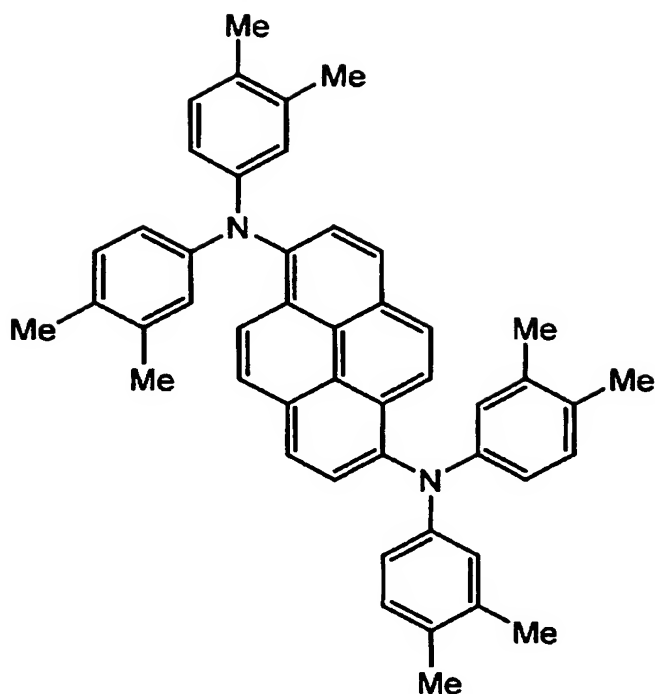
#### [0082] 実施例8〜9

実施例1において、非対称含縮合環系化合物として化合物(BH1)の代わりに、上記化合物(BH14)(実施例8)、上記化合物(BH15)(実施例9)を用いたこと以外は全く同様にして有機EL素子を作製し、得られた素子について、実施例1と同様にして初期性能及び半減寿命、耐熱試験を行った。それらの結果を表1に示す。

#### [0083] 実施例10

実施例1において、青色系ドーパントとして化合物(BD1)の代わりに、下記化合物(BD2)を用いたこと以外は全く同様にして有機EL素子を作製し、得られた素子について、実施例1と同様にして初期性能及び半減寿命、耐熱試験を行った。それらの結果を表1に示す。

[化30]

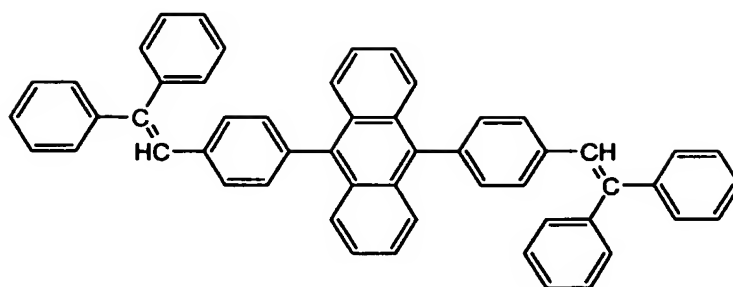


BD 2

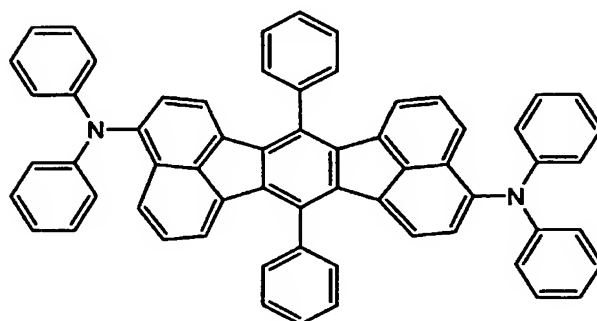
## [0084] 比較例1

実施例1において、実施例1の青色系発光層及び黄色～赤色系発光層を形成する代わりに、TBDB膜の上に、膜厚10nmにて下記アントラセン誘導体DPVDPANと青色系ドーパントとして化合物(BD1)を40:1の重量比で蒸着し青色系発光層とし、さらに膜厚30nmにてアントラセン誘導体DPVDPANと赤色系ドーパントとして化合物(rd1)を40:1の重量比で蒸着し成膜し、黄色～赤色系発光層としたこと以外は同様にして有機EL素子を作製し、得られた素子について、実施例1と同様にして初期性能及び半減寿命、耐熱試験を行った。それらの結果を表1に示す。

[化31]



DPVDPAN

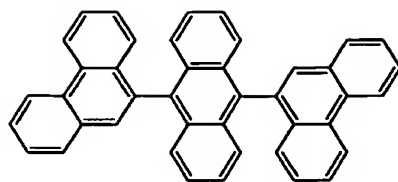


rd1

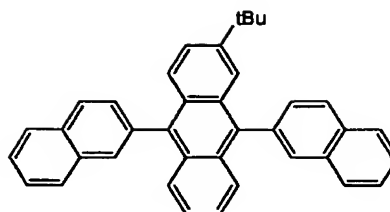
## [0085] 比較例2～6

実施例1において、化合物(BH1)の代わりに、下記化合物(bh1)、下記化合物(bh2)、下記化合物(bh3)、下記化合物(bh4)、下記化合物(bh5)を用いたこと以外は全く同様にして有機EL素子を作製し、得られた素子について、実施例1と同様にして初期性能及び半減寿命、耐熱試験を行った。それらの結果を表1に示す。

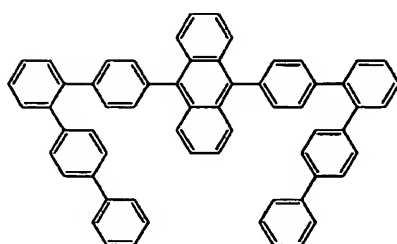
[化32]



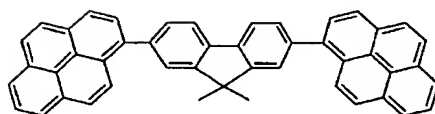
b h 1



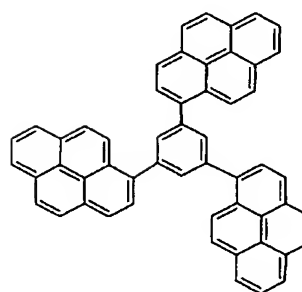
b h 2



b h 3



b h 4



b h 5

(tBuはt-ブチル基)

[0086] [表1]

表 1

	初期性能			耐熱試験 (85℃駆動)	
	発光効率 (cd/A)	色度座標	半減寿命 (時間)	500 時間後の 輝度保持率 (%)	500 時間後の 色度座標変化量
実施例 1	7.1	(0.315, 0.364)	28,000	93	(-0.004, -0.004)
実施例 2	7.0	(0.316, 0.366)	32,000	95	(-0.003, -0.004)
実施例 3	7.0	(0.314, 0.363)	27,000	91	(-0.004, -0.004)
実施例 4	6.9	(0.315, 0.367)	35,000	95	(-0.003, -0.004)
実施例 5	7.2	(0.317, 0.364)	29,000	94	(-0.005, -0.004)
実施例 6	7.1	(0.315, 0.368)	24,000	92	(-0.003, -0.004)
実施例 7	7.2	(0.315, 0.367)	25,000	91	(-0.005, -0.005)
実施例 8	7.0	(0.315, 0.368)	26,000	91	(-0.003, -0.004)
実施例 9	7.0	(0.315, 0.368)	26,000	91	(-0.003, -0.004)
実施例 10	7.4	(0.317, 0.366)	27,000	92	(-0.004, -0.005)
比較例 1	7.0	(0.282, 0.280)	10,000	83	(-0.012, -0.016)
比較例 2	6.8	(0.314, 0.362)	13,000	85	(-0.011, -0.015)
比較例 3	6.2	(0.314, 0.363)	4,000	73	(-0.017, -0.026)
比較例 4	6.6	(0.314, 0.360)	11,000	83	(-0.013, -0.015)
比較例 5	6.3	(0.315, 0.367)	9,500	88	(-0.015, -0.016)
比較例 6	6.4	(0.314, 0.370)	11,000	89	(-0.013, -0.015)

表1に示したように、実施例1～10の有機EL素子は、比較例1～6に比べ、耐熱試験による色度変化が少なく、発光効率が高く、寿命が極めて長い。

#### 産業上の利用可能性

[0087] 以上詳細に説明したように、本発明の白色系有機EL素子は、色度変化が少なく、発光効率及び耐熱性が高く、極めて長寿命であり、実用性が高い。

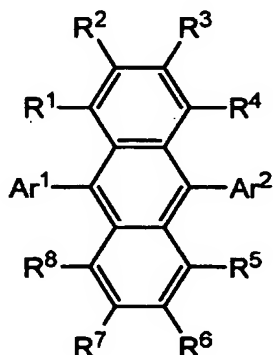
このため、フルカラーディスプレイ、情報表示機器、車載表示機器、照明器具として極めて実用的かつ有用である。



## 請求の範囲

- [1] 陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が青色系発光層と黄色～赤色系発光層との積層からなり、該発光層が非対称含縮合環系化合物を含む白色系有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [2] 前記発光層が、青色系発光層と黄色～赤色系発光層との2層からなる請求項1に記載の白色系有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [3] 前記青色系発光層が青色系ホスト材料及び青色系ドーパントからなり、青色系ホスト材料が非対称含縮合環系化合物からなる請求項1に記載の白色系有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [4] 前記非対称含縮合環系化合物が、下記一般式(I)で表される非対称アントラセン系化合物である請求項1に記載の白色系有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化1]



(I)

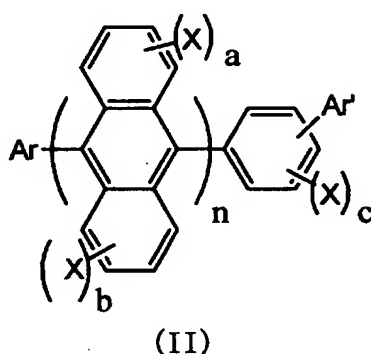
[一般式(I)において、Ar<sup>1</sup>及びAr<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアリール基である。ただし、Ar<sup>1</sup>とAr<sup>2</sup>は構造が同一ではない。

R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアリール基、置換もしくは無置換の核原子数5～50の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコ

キシ基、置換もしくは無置換の炭素数6～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基である。]

- [5] 前記非対称含縮合環系化合物が、下記一般式(II)～(IV)のいずれかで表される非対称アントラセン系化合物である請求項1に記載の白色系有機エレクトロルミネセンス素子。

[化2]



[一般式(II)において、Arは置換もしくは無置換の核炭素数10～50の縮合芳香族環残基である。

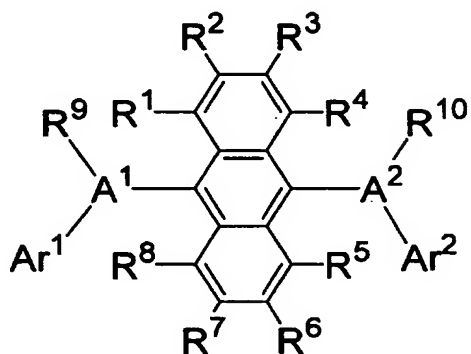
Ar'は置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアリール基である。Ar'は複数個であつてもよい。

Xは、置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアリール基、置換もしくは無置換の核原子数5～50の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数6～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ

基、ニトロ基、ヒドロキシル基である。

a、b及びcは、それぞれ0～4の整数であり、nは1～3の整数である。]

[化3]



(III)

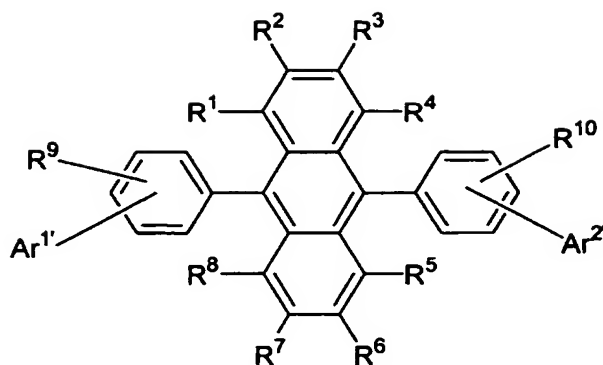
[一般式(III)において、A¹及びA²は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数10～20の縮合芳香族環残基である。

Ar¹及びAr²は、それぞれ独立に、水素原子、又は置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアリール基である。Ar¹及びAr²は、それぞれ複数個であってもよい。

R¹～R¹⁰は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアリール基、置換もしくは無置換の核原子数5～50の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数6～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基である。R⁹～R¹⁰は、それぞれ複数個であってもよい。

ただし、中心のアントラセンの9位及び10位に、対称型となる基が結合する場合はない。]

[化4]



(IV)

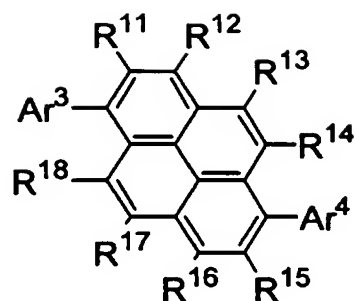
[一般式(IV)において、 $Ar^{1'}$ 及び $Ar^{2'}$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアリール基である。 $Ar^{1'}$ 及び $Ar^{2'}$ は、それぞれ複数個であってもよい。

$R^1 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアリール基、置換もしくは無置換の核原子数5～50の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数6～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシカルボニル基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基である。 $R^9 \sim R^{10}$ は、それぞれ複数個であってもよい。

ただし、中心のアントラセンの9位及び10位に、対称型となる基が結合する場合はない。]

- [6] 前記非対称含縮合環系化合物が、下記一般式(V)で表される非対称ピレン系化合物である請求項1に記載の白色系有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化5]



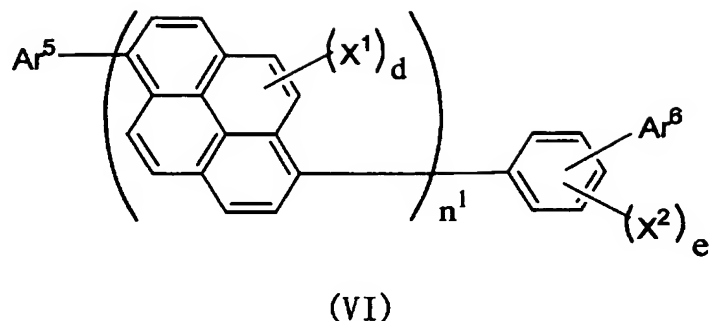
(V)

[一般式(V)において、Ar<sup>3</sup>及びAr<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6〜50のアリール基である。ただし、Ar<sup>3</sup>とAr<sup>4</sup>は構造が同一ではない。

R<sup>11</sup>〜R<sup>18</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6〜50のアリール基、置換もしくは無置換の核原子数5〜50の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1〜50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1〜50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数6〜50のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数5〜50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数5〜50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1〜50のアルコキシカルボニル基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基である。]

- [7] 前記非対称含縮合環系化合物が、下記一般式(VI)〜(IX)のいずれかで表される非対称ピレン系化合物である請求項1に記載の白色系有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化6]



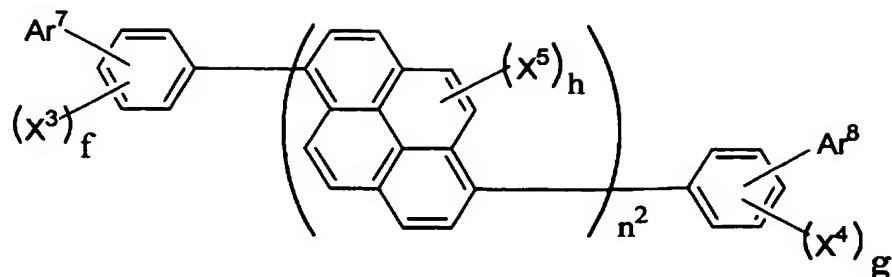
[一般式(VI)において、 $\text{Ar}^5$ は置換もしくは無置換の核炭素数10～50の縮合芳香族環残基である。

$\text{Ar}^6$ は置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアリール基である。 $\text{Ar}^6$ は複数個であってもよい。

$\text{X}^1$ 及び $\text{X}^2$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアリール基、置換もしくは無置換の核原子数5～50の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数6～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基である。

$d$ は0～8の整数、 $e$ は0～4の整数、 $n^1$ は1～3の整数である。]

[化7]



(VII)

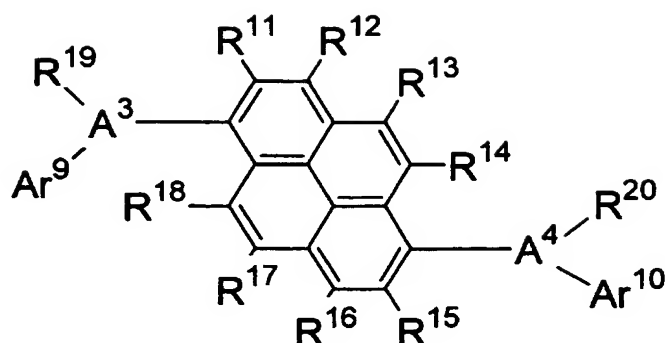
[一般式(VII)において、 $Ar^7$  及び  $Ar^8$  は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアリール基である。 $Ar^7$  及び  $Ar^8$  は、それぞれ複数個であってもよい。

$X^3$ 、 $X^4$  及び  $X^5$  は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアリール基、置換もしくは無置換の核原子数5～50の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数6～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基である。

$f$  及び  $g$  は、それぞれ0～4の整数、 $h$  は0～8の整数、 $n^2$  は1～3の整数である。

ただし、中心のペレンの1位及び6位に、対称型となる基が結合する場合はない。]

[化8]



(VIII)

[一般式(VIII)において、 $A^3$  及び  $A^4$  は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数10～20の縮合芳香族環残基である。

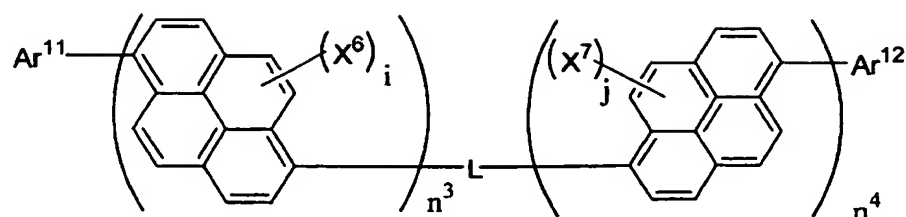
$Ar^9$  及び  $Ar^{10}$  は、それぞれ独立に、水素原子、又は置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアリール基である。 $Ar^9$  及び  $Ar^{10}$  は、それぞれ複数個であってもよい。

$R^{11}$ ～ $R^{20}$  は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアリール基、置換もしくは無置換の核原子数5～50の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数6～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシカルボニル基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基である。 $R^{19}$ ～ $R^{20}$  は、それぞれ複数個であってもよい。

ただし、中心のピレンの1位及び6位に、対称型となる基が結合する場合はない。]

[化9]





(IX)

[一般式(IX)において、 $\text{Ar}^{11}$ 及び $\text{Ar}^{12}$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアリール基である。

$\text{X}^6$ 及び $\text{X}^7$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアリール基、置換もしくは無置換の核原子数5～50の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数6～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基である。

$\text{L}$ は、置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアリーレン基、又は置換もしくは無置換の核原子数3～50の2価の芳香族複素環基である。

$i$ 及び $j$ は、それぞれ0～8の整数、 $n^3$ 及び $n^4$ は1～3の整数である。]

- [8] 前記青色系ドーパントが、スチリルアミン、アミン置換スチリル化合物、アミン置換縮合芳香族環及び縮合芳香族環含有化合物より選択される少なくとも一種の化合物である請求項3に記載の白色系有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [9] 陽極、青色系発光層、黄色～赤色系発光層及び陰極を、この順に含む白色系有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記黄色～赤色系発光層が前記青色系発光層と同じホスト材料と黄色～赤系ドーパントとを含む請求項1に記載の白色系有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [10] 前記黄色～赤系ドーパントが、フルオランテン骨格を複数有する化合物である請

求項9に記載の白色系有機エレクトロルミネッセンス素子。

- [11] 前記黄色ー赤色系ドーパントが、540nmー700nmの蛍光ピーク波長を示す化合物である請求項9に記載の白色系有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [12] 前記青色系発光層及び黄色ー赤色系発光層の膜厚が、それぞれ5nm以上である請求項1に記載の白色系有機エレクトロルミネッセンス素子。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002442

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H05B33/14, C09K11/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H05B33/14, C09K11/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-272857 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 26 September, 2003 (26.09.03), Claims; Par. Nos. [0038] to [0052] (Family: none)	1-12
Y	JP 2001-52870 A (TDK Corp.), 23 February, 2001 (23.02.01), Claims; Par. Nos. [0143], [0169]; examples; referential example 1 (Family: none)	1-12
Y	JP 2003-146951 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 21 May, 2003 (21.05.03), Claims; table 1 (Family: none)	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
18 April, 2005 (18.04.05)

Date of mailing of the international search report  
10 May, 2005 (10.05.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002442

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-182776 A (Eastman Kodak Co.), 30 June, 2000 (30.06.00), & US 2002/28346 A1 & EP 1009044 A2	1-12
Y	JP 11-323323 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 26 November, 1999 (26.11.99), Claims; Par. Nos. [0030], [0031] (Family: none)	1-12
Y	JP 2003-86380 A (Eastman Kodak Co.), 20 March, 2003 (20.03.03), & US 2003/0068524 A1 & EP 1286569 A1	1-12
Y	JP 11-228951 A (NEC Corp.), 24 August, 1999 (24.08.99), Claims; Par. No. [0023] & US 6582837 B1	1-12
Y	JP 2001-97897 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 10 April, 2001 (10.04.01), Claims; Par. No. [0005]; pages 7 to 10 (Family: none)	1-12
Y	JP 2003-313156 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 06 November, 2003 (06.11.03), Claims; Par. Nos. [0025] to [0028] (Family: none)	1-12
Y	JP 2003-306454 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 28 October, 2003 (28.10.03), Claims; Par. Nos. [0002] to [0004] & WO 03/087023 A1	1-12
Y	JP 4-129271 A (Toshiba Corp.), 30 April, 1992 (30.04.92), Page 2, upper right column, line 8 to lower left column, line 12 (Family: none)	1-12

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> H05B33/14, C09K11/06

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> H05B33/14, C09K11/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2003-272857 A (出光興産株式会社) 2003.09.26, 特許請求の範囲、【0038】～【0052】 (ファミリーなし)	1-12
Y	JP 2001-52870 A (ティーディーケイ株式会社) 2001.02.23, 特許請求の範囲、【0143】【0169】 実施例、参考例1 (ファミリーなし)	1-12
Y	JP 2003-146951 A (三菱化学株式会社) 2003.05.21, 特許請求の範囲、表-1 (ファミリーなし)	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.04.2005

国際調査報告の発送日

10.5.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

渡辺 陽子

4V

9279

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-182776 A (イーストマン コダック カンパニ ー) 2000.06.30 & US 2002/28346 A1 & EP 1009044 A2	1-12
Y	JP 11-323323 A (凸版印刷株式会社) 1999.11.26, 特許請求の範囲、【0030】【0031】(ファミリーなし)	1-12
Y	JP 2003-86380 A (イーストマン コダック カンパニ ー) 2003.03.20 & US 2003/0068524 A1 & EP 1286569 A1	1-12
Y	JP 11-228951 A (日本電気株式会社) 1999.08.24, 特許請求の範囲、【0023】 & US 6582837 B1	1-12
Y	JP 2001-97897 A (出光興産株式会社) 2001.04.1 0, 特許請求の範囲【0005】、第7~10ページ (ファミリーなし)	1-12
Y	JP 2003-313156 A (出光興産株式会社) 2003.11. 06, 特許請求の範囲、【0025】~【0028】(ファミリーなし)	1-12
Y	JP 2003-306454 A (出光興産株式会社) 2003.10. 28, 特許請求の範囲、【0002】~【0004】 & W003/087023 A1	1-12
Y	JP 4-129271 A (株式会社東芝) 1992.04.30, 第2 ページ右上欄8行~左下欄12行 (ファミリーなし)	1-12